

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309986

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 08 L 23/16 C 08 J 5/10 // (C 08 L 23/16 23:10 25:04)	識別記号 LCY CES	庁内整理番号 F I C 08 L 23/16 C 08 J 5/10	技術表示箇所 LCY CES
--	--------------------	--	----------------------

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全16頁)

(21)出願番号 特願平8-140223	(22)出願日 平成8年(1996)6月3日	(31)優先権主張番号 特願平8-63413	(32)優先日 平8(1996)3月19日	(33)優先権主張国 日本 (JP)
-------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	-----------------------

(71)出願人 000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号	(72)発明者 東條哲夫 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内	(72)発明者 川崎雅昭 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内	(72)発明者 石井雄二 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内	(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎
---	--	--	--	----------------------

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 形状記憶性加硫ゴム成形体

(57)【要約】

【解決手段】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、形状回復率が70%以上であり、形状記憶率が50%以上であり、かつ、200%伸長後の永久伸びが20%以下であることを特徴としている。上記の好ましい成形体は、加硫性ゴム(A)からなる加硫物中に、ピカット軟化点が70°C以上である樹脂(B)が粒状で分散されたり、かつ、樹脂(B)と加硫性ゴム(A)との重量比[(B)/(A)]が3/100~50/100の範囲にある。

【効果】上記成形体は、収縮(開始)温度のコントロールをピカット軟化点70°C以上の樹脂(B)により行なっているので使い勝手が良く、しかも、加硫性ゴム(A)を併用しているのでゴム弾性が高い。したがって、この成形体は、特にフィルム、シートおよびフィルム状の熱収縮性成形体として好適に用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) 形状回復率が70%以上であり、  
(ii) 形状記憶率が50%以上であり、かつ、  
(iii) 200%伸長後の永久伸びが20%以下であることを特徴とする形状記憶性加硫ゴム成形体。

【請求項2】加硫性ゴム(A)からなる加硫物中に、ビカット軟化点が70°C以上である樹脂(B)が粒状で分散されてなり、かつ、樹脂(B)と加硫性ゴム(A)との重量比[(B)/(A)]が3/100~50/100の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の形状記憶性加硫ゴム成形体。

【請求項3】前記樹脂(B)の平均分散粒径が0.1~200μmの範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の形状記憶性加硫ゴム成形体。

【請求項4】前記加硫性ゴム(A)が、エチレンと炭素原子数3~20のα-オレフィンと非共役ポリエンからなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムであることを特徴とする請求項2に記載の形状記憶性加硫ゴム成形体。

【請求項5】前記樹脂(B)が、結晶性プロピレン単独重合体またはプロピレンと1種以上の炭素原子数2~12のα-オレフィンとの結晶性プロピレン・α-オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項2に記載の形状記憶性加硫ゴム成形体。

【請求項6】前記樹脂(B)が、ステレン含有非晶性樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の形状記憶性加硫ゴム成形体。

【請求項7】前記加硫ゴム成形体は、樹脂(B)のビカット軟化点以上の温度で賦形された後に、ビカット軟化点未満の温度に冷却されることにより得られた成形体であることを特徴とする請求項2に記載の形状記憶性加硫ゴム成形体。

【請求項8】フィルム、シートまたはチューブ状の熱収縮性成形体であることを特徴とする請求項1~7に記載の形状記憶性加硫ゴム成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、形状記憶性加硫ゴム成形体に関し、さらに詳しくは、ゴム弹性に優れた形状記憶性加硫ゴム成形体、特にフィルム、シートまたはチューブ状の熱収縮性成形体である形状記憶性加硫ゴム成形体に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】従来、物品のシール、包装、電線や鋼管の被覆、ガラスビンのコートなどに用いられる熱収縮性のフィルム、シートおよびチューブとしては、ポリ塩化ビニル製の熱収縮性成形体が使用されていたが、ポリ塩化ビニル製の熱収縮性成形体は耐候性に劣り、可塑剤溶出などの欠点が見られるため、分野によってはポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱収縮性成形体が用

いられている。しかしながら、従来のポリエチレン等の熱収縮性成形体はゴム弹性が不足するため、用途が限られていた。

【0003】特公平3-60664号公報には、エチレン・1-ブテン・ポリエンランダム共重合ゴムの架橋延伸物からなる熱収縮性のフィルムないしシートに関する発明が開示されており、本願発明者らがこの発明について追試したところ、得られた熱収縮性シートは、ゴム弹性が十分でなかった。

【0004】また、EPTにポリエチレンを混ぜて熱収縮用のチューブを作製することも知られている。しかしながら、本願発明者らがこのチューブを追試したところ、上記の特公平3-60664号公報に記載の熱収縮性シートと同様、得られた熱収縮性チューブは、ゴム弹性が不十分であった。

【0005】また、「化学技術誌 MOL, VOL. 6 (1989), P. 42~46, 武井澄夫著、オーム社発行」には、各種の形状記憶性樹脂が記載されているが、これらの形状記憶性樹脂は、いずれも熱収縮性成形体のゴム弹性が不足し、収縮(開始)温度が低すぎるなどの欠点があった。

【0006】したがって、収縮(開始)温度をコントロールして使い勝手を良くすることができるとともに、ゴム弹性の高い形状記憶性加硫ゴム成形体、特にフィルム、シートおよびチューブ状の熱収縮性成形体の出現が望まれている。

【0007】ところで、従来、加硫ゴム製品は、生ゴム、補強剤、軟化剤、充填剤、加硫剤などを混練して得られた配合ゴムコンパウンドを、プレス成形、押出成形あるいはカレンダー成形等の成形法により賦形した後に、加硫して製造される。

【0008】たとえば、表面にシボなどの模様を有する加硫ゴムシート製品においては、シート表面へのシボなどの型付けは、配合ゴムコンパウンドをシート状に分出する際に、そのシートを、シボなどの模様を彫り込んだロール(エンボスロール)に通すことにより行なわれる。

【0009】しかしながら、この方法では、彫り込まれた模様の凹凸、あるいは部分的に深い場所が有れば、配合ゴムコンパウンドの必要量が一様でないため、型付けロールに送られる前の分出しロールで配合ゴムコンパウンドの量を制御しなければならなかった。また、細かい模様の場合、配合ゴムコンパウンドの粘度が低くなればなるほど、また粘着性が増せば増すほど、型付けロールの表面の細かい凹部個所に配合ゴムコンパウンドが詰まり、頻繁に型付けロール表面の清掃を行なう必要があった。さらに、型付け(賦形)工程と加硫工程が連続していない場合、分出した長尺シートを一旦巻き取っておくが、加硫工程に入るまでの間に、その長尺シートの自重および巻き取り圧力により型付けしたシート表面の模様が薄くなったり、変形したりするなどの問題があつ

50

た。

【0010】また、断面が凹状の肉厚の薄いリボン状に押出成形された加硫ゴム製品においては、配合ゴムコンパウンドを押出機で凹状に賦形しても、加硫工程が終了するまでその賦形形状を保持することは非常に困難であるという問題があった。

【0011】さらに、自動車用グラスランチャンネルのような比較的肉厚の厚い加硫ゴム製品でも、加硫時に起こる変形を考慮に入れてダイスの設計を木目細やかに行なわなければならないという問題があった。

【0012】さらにまた、ウェザーストリップスポンジのように羽根の付いたチューブ状の加硫ゴム製品においては、ダイスの精密な設計を要するだけではなく、配合ゴムコンパウンドを、羽根を支えるための支柱を組み込んだ状態で成形し、加硫後、支柱を切り離して製品にするという複雑な製造方法が採用されており、生産コストが高いという問題があった。

【0013】また、自動車用ラジエーターホースなどのジョイントに使用されるジョイントホースのような短い曲管の加硫ゴム製品は、配合ゴムコンパウンドをホース状に押し出して短く切断した後、マンドレルを挿入し、加硫を行なうことにより製造される。そのため、柔らかい配合ゴムコンパウンドでは、マンドレルの挿入が難しいだけではなく、その挿入時にホースが破れたり、その挿入時に付いた傷がそのまま製品に残ったりする場合があり、問題となることがあった。

【0014】したがって、配合ゴムコンパウンドの加硫後に、型付け等の賦形を行なって得られる成形体であって、製品使用時に一時的に変形しても元の形状に戻る性質、すなわちゴム弾性に優れた形状記憶性加硫ゴム成形体の出現が望まれている。

【0015】

【発明の目的】本発明の目的は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、収縮(開始)温度をコントロールして使い勝手を良くすることができるとともに、ゴム弾性の高い形状記憶性加硫ゴム成形体、特にフィルム、シートおよびフィルム状の熱収縮性成形体を提供することにある。

【0016】また、本発明の他の目的は、配合ゴムコンパウンドの加硫後に、型付け等の賦形を行なって得られる成形体であって、製品使用時に一時的に変形しても元の形状に戻る性質、すなわちゴム弾性に優れた形状記憶性加硫ゴム成形体を提供することにある。

【0017】

【発明の概要】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、(i) 形状回復率が 70% 以上であり、(ii) 形状記憶率が 50% 以上であり、かつ、(iii) 200% 伸長後の永久伸び [JIS K 6301] が 20% 以下であることを特徴としている。

【0018】上記のような特性を有する、本発明に係る 50

好ましい形状記憶性加硫ゴム成形体は、加硫性ゴム

(A) からなる加硫物中に、ピカット軟化点 [ASTM D 1 525] が 70°C 以上である樹脂 (B) が粒状で分散されたり、かつ、樹脂 (B) と加硫性ゴム (A) との重量比 [(B)/(A)] が 3/100 ~ 50/100 の範囲にある。

【0019】前記樹脂 (B) の平均分散粒径は、通常 0.1 ~ 200 μm の範囲にある。本発明で好ましく用いられる加硫性ゴム (A) は、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α-オレフィンと非共役ポリエンとからなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムである。

【0020】本発明で好ましく用いられる樹脂 (B) は、結晶性プロピレン単独重合体、もしくはプロピレンと 1 種以上の炭素原子数 2 ~ 12 の α-オレフィンとの結晶性プロピレン・α-オレフィン共重合体、またはステレン含有非晶性樹脂である。

【0021】本発明に係る好ましい形状記憶性加硫ゴム成形体としては、次のような成形体が挙げられる。

20 (1) 加硫性ゴム (A) である前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A1) からなる加硫物中に、ピカット軟化点が 70°C 以上の樹脂 (B) である結晶性プロピレン単独重合体または前記結晶性プロピレン・α-オレフィン共重合体 (B1) が粒状で分散されたり、かつ、(共) 重合体 (B1) と加硫性ゴム (A1) との重量比 [(B1)/(A1)] が 3/100 ~ 50/100 の範囲にある形状記憶性加硫ゴム成形体。

【0022】(2) 加硫性ゴム (A) である前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A2) からなる加硫物中に、ピカット軟化点が 70°C 以上の樹脂 (B) であるステレン含有非晶性樹脂 (B2) が粒状で分散されたり、かつ、樹脂 (B2) とゴム (A2) との重量比 [(B2)/(A2)] が 3/100 ~ 50/100 の範囲にある形状記憶性加硫ゴム成形体。

【0023】上記のような、本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、樹脂 (B) のピカット軟化点以上の温度で賦形された後に、ピカット軟化点未満の温度に冷却されることにより得られた成形体であることが好ましい。

40 【0024】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、通常フィルム、シートまたはチューブ状の熱収縮性成形体として好適に用いられる。

【0025】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体について具体的に説明する。

#### 形状記憶性加硫ゴム成形体

本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、特定の形状回復率、形状記憶率および 200% 伸長後の永久伸びを有する。

【0026】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体

は、(i) 形状回復率が 70% 以上、好ましくは 80% 以上、より好ましくは 85% 以上であり、(ii) 形状記憶率が 50% 以上、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 70% 以上であり、かつ、(iii) 200% 伸長後の永久伸びが 20% 以下、好ましくは 18% 以下、より好ましくは 15% 以下である。

【0027】上記の 200% 伸長後の永久伸びは、ゴム弾性の指標となり、この永久伸びが 20% 以下の形状記憶性加硫ゴム成形体はゴム弾性が高い。上記の形状回復率、形状記憶率および 200% 伸長後の永久伸びは、次のようにして求められる。

(1) 形状回復率および形状記憶率

まず、厚さ 3 mm の未加硫シートをプレス成形機 [コータキ精機社製] を用い、金型中で 160°C で 20 分間加硫し、2 mm (厚さ) × 15 cm (縦) × 12 cm (横) の加硫シートを調製し、この加硫シートを打ち抜いて幅 20 mm、長さ 70 mm の長方形試験片を調製する。

【0028】次いで、この試験片の中央長さ方向に 30 mm の標線を引き、この標線が 60 mm になるように治具を用いて試験片を変形し、180°C のオーブンに入れ 3 分間放置した後、この試験片をオーブンより取り出して水冷する。治具を取り外し、1 日後に試験片表面に引いた標線間距離 (L1) を測定する。

【0029】次いで、この試験片を、180°C のオーブンに入れて 3 分間放置した後取り出し、常温下に 30 分間放置し、上記標線間距離 (L2) を測定する。形状回復率および形状記憶率は、上記のようにして測定された標線間距離 (L1) および (L2) を用いて、次式より算出することができる。

$$[\text{形状回復率} [\%]] = [(L1 - L2) \times 100] / [L1 - 30]$$

$$[\text{形状記憶率} [\%]] = [(L1 - 30) \times 100] / [60 - 30]$$

(2) 200% 伸長後の永久伸び

200% 伸長後の永久伸びは、JIS K 6301 に準拠して測定する。試験片は、上記 (1) で調製した 2 mm (厚さ) × 15 cm (縦) × 12 cm (横) の加硫シートから打ち抜いて調製した JIS 3 号試験片を使用する。

【0031】上記のような特性を有する、本発明に係る好ましい形状記憶性加硫ゴム成形体は、加硫性ゴム (A) からなる加硫物中に、ビカット軟化点 [ASTM D 1525] が 70°C 以上、好ましくは 80°C 以上である樹脂 (B) が粒状で分散されてなり、かつ、樹脂 (B) と加硫性ゴム (A) との重量比 [(B)/(A)] が 3/100 ~ 50/100、好ましくは 5/100 ~ 40/100、より好ましくは 5/100 ~ 30/100 の範囲にある。

【0032】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体に

5 6

おいては、加硫性ゴム (A) は架橋構造をとっている。樹脂 (B) のビカット軟化点が 70°C 以上であると、形状安定性に優れた形状記憶性加硫ゴム成形体、たとえばフィルム、シートおよびチューブ状の熱収縮性成形体を得ることができる。

【0033】また、樹脂 (B) と加硫性ゴム (A) との重量比 [(B)/(A)] が上記範囲内にあると、熱による変形回復性とゴム弾性とのバランスに優れた形状記憶性加硫ゴム成形体を得ることができる。

10 【0034】加硫性ゴム (A)

[エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム] 本発明で好ましく用いられる加硫性ゴム (A) としては、たとえばエチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合して得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムなどの加硫可能なゴムが挙げられる。

【0035】上記  $\alpha$ -オレフィンは、炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンであり、中でもプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、特にプロピレン、1-ブテンが好ましく用いられる。すなわち、本発明では、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ポリエン共重合体ゴムが特に好ましく用いられる。

【0036】本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとのモル比 (エチレン/ $\alpha$ -オレフィン) が 60/40 ~ 85/15、好ましくは 65/35 ~ 80/20 の範囲にある。

【0037】上記非共役ポリエンとしては、環状あるいは鎖状の非共役ポリエンが用いられる。環状非共役ポリエンとしては、たとえば 5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、メチルテトラヒドロインデンなどが挙げられる。また、鎖状の非共役ポリエンとしては、たとえば 1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウニデカジエンなどが挙げられる。これらの非共役ポリエンは、単独あるいは 2 種以上混合して用いられ、その共重合量は、ヨウ素価表示で 1 ~ 40 0、好ましくは 2 ~ 35、より好ましくは 3 ~ 30 であることが望ましい。

【0038】本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの 135°C デカルイン中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] は、0.8 ~ 4.0 dl/g、好ましくは 1.0 ~ 3.5 dl/g、より好ましくは 1.1 ~ 3.0 dl/g の範囲にある。

【0039】上記のような特性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、「ポリマー製造プロセス (株) 工業調査会、発行、P. 309 ~ 330」などに記載されているような従来公知の方法に

より調製することができる。

【0040】【その他の加硫性ゴム】本発明で加硫性ゴム（A）として上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムのほかに用いられるゴムとしては、たとえば天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、アクリルゴム、水添NBRなどが挙げられる。

#### 【0041】樹脂（B）

本発明で用いられる樹脂（B）は、結晶性樹脂および非晶性樹脂である。本発明で樹脂（B）として用いられる結晶性樹脂は、炭素原子数2～12の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体もしくは共重合体である。

【0042】この重合形式は、ランダム重合、ブロック重合の何れでも良い。ランダム共重合体の場合、少ない方の $\alpha$ -オレフィン構成単位が通常40モル%以下、好ましくは30モル%以下で含まれている $\alpha$ -オレフィン共重合体が望ましい。

【0043】炭素原子数2～12の $\alpha$ -オレフィンとしては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。

【0044】上記のような $\alpha$ -オレフィンの単独重合体および共重合体の中でも、炭素原子数3～6の $\alpha$ -オレフィンの（共）重合体、特にプロピレンの単独重合体、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましく用いられる。

【0045】本発明で樹脂（B）として用いられる非晶性樹脂としては、たとえば（1）ポリスチレン、（2）アクリロニトリルとブタジエンとスチレンとの共重合体であるABS樹脂、（3）アクリロニトリルとEPDMとスチレンとの共重合体であるAES樹脂、（4）アクリロニトリル、スチレンおよび特殊ゴムを主原料とした三元重合系の樹脂であるAAS樹脂、（5）エチレン・環状オレフィン共重合体などが挙げられる。これらの非晶性樹脂の中でも、スチレン含有非晶性樹脂、すなわち上記（1）、（2）、（3）および（4）の樹脂が好ましく用いられる。

【0046】上記のような結晶性樹脂および非晶性樹脂は、上述したように、ビカット軟化点[ASTM D 1525]が70℃以上、好ましくは80℃以上であることが望ましい。これらの樹脂のビカット軟化点が70℃未満であると、得られる形状記憶性加硫ゴム成形体、たとえばフィルム、シートおよびチューブ状の熱収縮性成形体は、その形状安定性が保てず、商品としての実用性がなくなる。

【0047】本発明においては、上記のような樹脂（B）がエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合ゴム等の加硫性ゴム（A）からなる加硫ゴム中に分散しており、その平均分散粒子径は、通常0.1～20.0μm、好ましくは0.1～100μm、より好ましくは0.1～50μmの範囲にあることが望ましい。

【0048】このような樹脂（B）のモルフォロジー（相形態）は、上記のような樹脂（B）を溶融状態にして樹脂（B）に剪断作用を与えることにより達成できる。たとえば、プロピレン単独重合体の場合、200℃の温度条件で、二軸押出機中でプロピレン単独重合体に比エネルギーを0.01kW·hr/kg以上、好ましくは0.02kW·hr/kg以上を与えれば良い。温度条件、剪断エネルギーの不足により、樹脂（B）の平均分散粒子径が200μmを超えると、得られる形状記憶性加硫ゴム成形体の強度が低下したり、あるいは樹脂（B）の流动性が低下し形状記憶性加硫ゴム成形体の加工性に支障をきたす傾向がある。

【0049】一方、樹脂（B）が加硫性ゴム（A）との親和性があまりに良過ぎて、たとえば上述したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムとポリエチレンとが分子レベルで相溶すると、得られる形状記憶性加硫ゴム成形体のゴム弾性が低下するという欠点が生じる傾向がある。したがって、樹脂（B）と加硫性ゴム（A）の種類は両者が分子レベルで相溶しない範囲で選択する必要がある。

【0050】本発明においては、上記のような樹脂（B）は、樹脂（B）と加硫性ゴム（A）との重量比[(B)/(A)]が3/100～50/100、好ましくは5/100～40/100、より好ましくは5/100～30/100の範囲内になる量で用いられる。

【0051】樹脂（B）を上記のような量で用いると、熱による変形回復性とゴム弾性とのバランスに優れた形状記憶性加硫ゴム成形体を得ることができる。

#### その他の成分

30 本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体の成分として、上述したような加硫性ゴム（A）および樹脂（B）のほかに、少なくとも加硫剤が使用され、必要により、その他の従来公知の配合剤、たとえば加硫促進剤、加硫助剤、軟化剤、補強材、充填材、加工助剤、顔料、老化防止剤、発泡剤等の通常ゴムの製造に使用される配合剤が本発明の目的を損なわない範囲で使用される。

【0052】加硫剤としては、イオウ系化合物および有機過酸化物を挙げることができる。イオウ系化合物としては、たとえばイオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。中でも、イオウが好ましい。

【0053】イオウ系化合物は、加硫性ゴム（A）100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、より好ましくは1.0～3.0重量部の割合で用いられる。

【0054】有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキ

シ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ジブチルヒドロペルオキシドなどが挙げられる。中でも、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましく用いられる。

【0055】有機過酸化物は、加硫性ゴム(A)100gに対して、通常 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ モルの割合で用いられる。加硫剤としてイオウ系化合物を使用する場合には、加硫促進剤の併用が好ましい。加硫促進剤としては、たとえば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルフォリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジル-ジスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン等のグアニジン系化合物；アセトアルデヒド-アニリン縮合物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物等のアルデヒドアミン系化合物；2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；ジエチルチオウレア、ジブチルチオウレア等のチオウレア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；その他亜鉛華などを挙げることができる。

【0056】これらの加硫促進剤は、加硫性ゴム(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部の割合で用いられる。

【0057】加硫剤として有機過酸化物を使用する場合は、加硫助剤の併用が好ましい。加硫助剤としては、たとえば、硫黄；P-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の(メタ)アクリル系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系化合物；その他マレイミド系化合物、ジビニルベンゼン(DVB)などが挙げられる。

【0058】このような加硫助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対し、0.5~2モル、好ましくは均等モルの割合で使用する。軟化剤としては、通常ゴムに用いられる軟化剤が用いられる。たとえば、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流动パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コ

ールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；密ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸またはその金属塩；ナフテン酸またはその金属石鹼；ペイン油、ロジンまたはその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；ジイソデシルカーボネート等の炭酸エステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、サブ(ファクチス)、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。

【0059】これらの軟化剤は、加硫性ゴム(A)100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下の割合で用いられる。補強材としては、たとえばSRF、GPF、FEF、MAF、ISAF、20 SAF、FT、MT等の各種カーボンブラック、微粉ケイ酸などが適宜用いられる。

【0060】充填材としては、たとえば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが用いられる。これらの補強材および充填材は、加硫性ゴム(A)100重量部に対して、通常200重量部以下、好ましくは150重量部以下の割合で用いられる。

【0061】加工助剤としては、通常のゴム加工に使用される加工助剤を使用することができる。このような加工助剤としては、たとえばリシノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸塩；リシノール酸エステル、ステアリン酸エステル、パルミチン酸エステル、ラウリン酸エステル等の高級脂肪酸エステル類などが挙げられる。

【0062】これらの加工助剤は、通常、加硫性ゴム(A)100重量部に対して、約10重量部以下、好ましくは約1~5重量部の割合で用いられる。顔料としては、従来公知の無機顔料(たとえばチタンホワイト)および有機顔料(たとえばナフトールグリーンB)が使用される。

【0063】これらの顔料は、加硫性ゴム(A)100重量部に対して、最大20重量部、好ましくは最大10重量部の量で用いられる。老化防止剤としては、たとえば、フェニルブチルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等の芳香族第二アミン系安定剤；ジブチルヒドロキシトルエン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート]メタン等のフェノール系安定剤；ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル]スルフィド等のチオエーテル系安定剤；ジブチ

ルジチオカルバミン酸ニッケル等のジチオカルバミン酸塩系安定剤などが挙げられる。

【0064】これらの老化防止剤は、単独あるいは2種以上の組み合わせて用いることができる。このような老化防止剤は、加硫性ゴム（A）100重量部に対して、通常0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部の割合で用いられる。

【0065】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、老化防止剤を使用しなくとも、優れた耐熱性、耐久性を示すが、さらに老化防止剤を使用すれば、製品寿命を長くすることが可能である。

【0066】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、非発泡体であってもよいし、また発泡体であってもよい。発泡体形成に際して使用される発泡剤としては、市販の発泡剤の何れもが好適に使用することができる。たとえば、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機系発泡剤；N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；ベンゼンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド、P,P'-オキシビス（ベンゼンスルフォニルヒドラジド）ジフェニルスルフォン-3,3'-ジスルフェニルヒドラジド等のスルフォニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホニルアジド、パラトルエンスルホニルアジド等のアジド化合物などが挙げられる。なかでも、アゾ化合物、スルフォニルヒドラジド化合物、アジド化合物が好適に使用される。

【0067】これらの発泡剤の配合量は、加硫発泡後の発泡体の比重が0.01～0.9になるよう適宜選択されるが、発泡剤は通常、加硫性ゴム（A）100重量部に対し、0.5～30重量部、好ましくは1～20重量部、より好ましくは2～10重量部の割合で用いられる。

【0068】また、必要に応じて発泡剤とともに発泡助剤を併用しても差し支えない。発泡助剤の添加は、発泡剤の分解温度の調節、気泡の均一化などに効果がある。発泡助剤としては、たとえばサリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、シウ酸等の有機酸、尿素およびその誘導体などが挙げられる。

#### 【0069】形状記憶性加硫ゴム成形体の調製

本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、上述したように、非発泡体または発泡体であって、たとえば次のような方法で調製することができる。

【0070】すなわち、本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体の必須成分である、上述したエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム等の加硫性ゴム

（A）と、結晶性あるいは非晶性である樹脂（B）とを、たとえば二軸押出機で250℃で1分間混合、混練する。

【0071】次いで、得られた混練物と補強材、充填材、軟化剤、顔料などの添加剤とを、バンバリーミキサー等のミキサー類を用いて約80℃～170℃の温度で約3～10分間混練する。

【0072】次いで、上記のようにして得られた混練物に、加硫剤、加硫助剤をオーブンロール等のロール類を用いて追加混合し、ロール温度約40℃～80℃で約3～30分間混練して分出しし、リボン状またはシート状の未加硫ゴム配合物（加硫性ゴム組成物）を調製する。

【0073】このようにして調製された未加硫ゴム配合物は、押出機、カレンダーロール、プレス、射出成形機、トランスファー成形機などにより所望の形状に成形され、成形と同時にまたはその成形体を加硫槽内で、通常約150℃～270℃で約1～30分間加熱する方法により加硫されるか、または発泡されるとともに加硫される。

【0074】加硫槽としては、スチーム加硫缶、熱空気加硫槽、ガラスビーズ流動床、溶融塩加硫槽、マイクロ波槽などが挙げられる。これらの加硫槽は、単独あるいは組み合わせで使用される。

【0075】次いで、上記のようにして得られた加硫ゴム成形体を、樹脂（B）のビカット軟化点以上の温度で賦形してビカット軟化点以上の温度雰囲気下に置くか、あるいはビカット軟化点以上の温度雰囲気下に置いた後に樹脂（B）のビカット軟化点以上の温度で賦形し、そのままビカット軟化点未満の温度に冷却する。冷却方法は、放冷、水冷、空冷等、特に制限はない。

【0076】上記のようにして得られた本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、最終賦形のために加えた力を除いても、賦形された形状、たとえばフィルム、シートまたはチューブ状の形態が保持される。

【0077】上記のようにして得られた、本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体を再びビカット軟化点以上の温度雰囲気下に置くと、最終賦形前の加硫ゴム成形体の形態に戻る。本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、たとえば最終賦形後の形状が内径の大きいチューブ状の加硫ゴム成形体であり、最終賦形前の形状がこの内径よりも小さいチューブ状加硫ゴム成形体である場合、チューブ状加硫ゴム成形体の収縮と膨張を繰り返すことが可能である。

#### 【0078】

【発明の効果】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、収縮（開始）温度のコントロールをビカット軟化点70℃以上の樹脂（B）により行なっているので使い勝手が良く、しかも加硫性ゴム（A）を併用しているのでゴム弾性が高い。

【0079】本発明によれば、配合ゴムコンパウンドの

加硫後に、シボなどの型付け等の賦形を行なって得られる成形体であって、製品使用時に一時に変形しても元の形状に戻る性質、すなわちゴム弾性に優れた形状記憶性加硫ゴム成形体が得られる。

【0080】本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、上記のような効果を有するので、特にフィルム、シートおよびフィルム状の熱収縮性成形体として好適に用いることができる。

【0081】このような効果を有する形状記憶性加硫ゴム成形体を提供することができる理由は明確ではないが、次のように推察される。すなわち、加硫性ゴム

(A) からなる加硫物中に、粒状に分散している樹脂 (B) が、樹脂 (B) のビカット軟化点以上の温度で加硫ゴムが賦形されると変形方向にシート状に変形し、これがゴム弾性（変形回復性）を妨げる。熱収縮時には、樹脂 (B) は元の粒状に戻る。粒状に戻った樹脂 (B) は、加硫ゴム成形体中の充填材として働くため、収縮後の加硫ゴム成形体は、使用温度下では高いゴム弾性を発現する。

【0082】上記のような効果を有する、本発明に係る形状記憶性加硫ゴム成形体は、シボなどの模様を有していてもよいフィルム、シートまたはチューブ状の熱収縮性成形体として、各種シール材、グロメット類、衣服のギャザー類、異形パイプの接続などの用途、さらには、自動車用ラジエーターホース等のジョイントホース、グラスランチャネル、ウェザーストリップスponジなどの自動車用部品の用途などに広く利用することができる。

[00831]

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本 30  
発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[0084]

【実施例1】まず、EPT [エチレン/プロピレン(モル比)=6.3/3.7、非共役ポリエン=5-エチリデン-2-

第2表

ノルボルネン、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.5 \text{ dl/g}$ 、ヨウ素価=22、以下、EPT(1)と略す]と、結晶性樹脂としてポリプロピレン[プロピレン・エチレン共重合体；ビカット軟化点(ASTM D 1525)=150℃、メルトフローレート(ASTM D 1238, 230℃, 2.16kg荷重)=55g/10分、エチレン含量=3モル%、密度(ASTM D 1505)=0.91g/cm<sup>3</sup>、PP(1)と略す]とを、第1表に示す割合で、二軸押出機[東芝機械(株)製：50φ二軸押出機、L/D=45)]を用いて、設定温度230℃、スクリュー回転数200 rpmの条件で混合、混練し、配合物-Aを得た。

[00851]

【表1】

第1表

配合材	[重量部]
E P T (1)	100
P P (1)	20

【0086】次いで、配合物-Aの切片をルテニウム酸で染色し、走査型電子顕微鏡〔日本電子(株)製:T330A〕で10,000倍の写真をとり、画像解析装置〔(株)ピアス:LA-500〕で、写真中のポリプロピレン粒子の平均粒径を求めたところ、平均粒子径は0.8  $\mu\text{m}$ であった。

【0087】次に、この配合物-Aに、第2表に示す配合処方になるように配合材を添加し、14インチオーブンロール [日本ロール社製] で5分間混練し、配合物-Bを得た。

【0088】この混練時のロール表面温度は、前ロール50°C、後ロール60°Cであった。

[0089]

第2表

配合材	[重量部]	
配合物-A	120	
亜鉛華	5	[堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2	[花王(株)]
FEFカーボンブラック	30	[旭カーボン(株):旭#70]
軟化剤	20	[出光興産(株):ダウナフロセスオイNPW380]

【0090】さらに、この配合物-Bを14インチオープンロール【日本ロール社製】に巻き付けた。このときのロール表面温度は、前ロール50℃、後ロール60℃であった。このオープンロール上で第3表に示す配合处方になるように配合剤を、配合物-Bに添加し、3分間

混練した後、分出して厚さ3mmの未加硫シートを得た。

100911

[表 3-1]

第3表

配合材	[重量部]
配合物-B	177
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株) :サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株) :サンセラ-TT]
硫黄	1.5

【0092】この未加硫シートをプレス成形機 [ヨータキ精機社製] を用い、金型中で160°Cで20分間プレス加硫し、2mm(厚) × 15cm(縦) × 12cm(横)の加硫シートを得た。

【0093】次いで、この加硫シートから幅20mm、長さ70mmの長方形試験片を打ち抜いた。この試験片を用いて、上述した方法により形状記憶率と形状回復率を求めた。

【0094】さらに、この加硫シートからJIS3号試験片を打ち抜き、JIS K 6301に従って、引張強\*

\*さ、伸びを測定した。また、硬さと200%伸長後の永久伸びをJIS K 6301に準拠して測定した。

【0095】結果を第11表に示す。

【0096】

【比較例1】実施例1において、PP(1)の混合を行なわず、EPT(1)をそのまま用い、第2表および第3表に示す処方をそれぞれ第4表、第5表に示す処方に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0097】

【表4】

第4表

配合材	[重量部]
EPT(1)	120
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンブラック	30 [旭カーボン(株) :旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株) :ダウナフロセオイルPW380]

【0098】

※※【表5】

第5表

配合材	[重量部]
配合物-B	177
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株) :サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株) :サンセラ-TT]
硫黄	1.5

【0099】結果を第11表に示す。

【0100】

【比較例2】実施例1において、PP(1)の混合を行なわず、EPT(1)をそのまま用い、第2表に示す処

方を第6表に示す処方に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0101】

【表6】

第6表

配合材	[重量部]
EPT (1)	100
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンプラック	50 [旭カーボン(株) : 旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株) : ダイナフロセオイルPW380]

【0102】結果を第11表に示す。

【0103】

【比較例3】実施例1において、PP(1)の代わりにポリエチレン[ビカット軟化点(ASTM D 1525)=114°C、メルトフローレート(ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)=20.0g/10分、密度(ASTM D 1505)=0.945g/cm<sup>3</sup>]を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第11表に示す。

\*【0104】

【実施例2】実施例1において、PP(1)の配合量を10重量部にし、かつ第2表および第3表に示す処方をそれぞれ第7表、第8表に示す処方に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0105】

【表7】

第7表

配合材	[重量部]
配合物-A	110
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンプラック	40 [旭カーボン(株) : 旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株) : ダイナフロセオイルPW380]

【0106】

※※【表8】

第8表

配合材	[重量部]
配合物-B	177
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株) : チンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株) : チンセラ-TT]
硫黄	1.5

【0107】結果を第11表に示す。

【0108】

【実施例3】実施例1において、PP(1)の配合量を40重量部にし、第2表および第3表に示す処方をそれ

ぞれ第9表、第10表に示す処方に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0109】

【表9】

第9表

配合材	【重量部】
配合物-A	130
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンフラック	20 [旭カーボン(株) : 旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株) : ダイナフロセオイルPM380]

【0110】

\* \* 【表10】

第10表

配合材	【重量部】
配合物-B	177
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株) : サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株) : サンセラ-TT]
硫黄	1.5

【0111】結果を第11表に示す。

【0112】

【実施例4】実施例1において、PP(1)の代わりに非晶性樹脂であるポリスチレン〔電気化学工業(株)製:デンカスチロールQP-2、ビカット軟化点(ASTM D 1525) = 80°C〕を用い、粒径測定の際オスミウム酸を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

【0113】結果を第11表に示す。

【0114】

【実施例5】実施例1において、PP(1)の代わりに非晶性樹脂であるAES樹脂〔宇部サイコン社製:UC-LAXS WS20、ビカット軟化点(ASTM D 1525) = 100°C〕を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

20 【0115】結果を第11表に示す。

【0116】

【比較例4】実施例1において、PP(1)の配合量を100重量部にしたが、EPT(1)とPP(1)との混練物は非常に硬く、以降の作業ができなかった。

【0117】

【実施例6】実施例1において、EPT(1)とPP(1)との混合を容量1.7リットルのバンパリーミキサー〔(株)神戸製鋼所:BR〕で6kg/cm<sup>2</sup>スティームを流しながら2分間混練、混合した以外は、実施例1と同様に行なった。混練温度は150°Cであった。

【0118】結果を第11表に示す。

【0119】

【表11】

第11表

	実施例	比較例				実施例					比較例	実施例
		1	1	2	3	2	3	4	5	4		
加硫性ゴム組成物の組成												
加硫性ゴム	EPT(1) 100											
樹脂	PP(1) 20	—	—	PE 20	PP(1) 10	PP(1) 30	—	—	PP(1) 100	PP(1) 20	PP(1) 20	
結晶性樹脂												
非晶性樹脂	—	—	—	—	—	—	PS 20	AES 20	—	—	—	
樹脂のビカット軟化点 [°C]	150	—	—	114	150	150	80	100	150	150	150	
樹脂の平均分散粒径 [μm]	0.8	—	—	< 0.1	0.7	0.8	11	8.5	* 1	150	80	
加硫ゴム成形体の形状記憶特性												
標準間距離 (L1) [mm]	51	32	32	51	49	58	55	53	* 1	55	55	
標準間距離 (L2) [mm]	31	31	31	35	31	31	31	31	* 1	31	31	
形状記憶率 [%]	70	7	7	70	63	93	83	77		83	83	
形状回復率 [%]	95	50	50	75	95	96	96	96		96	96	
加硫ゴム成形体の物性												
引張強さ (T <sub>u</sub> ) [kg/cm <sup>2</sup> ]	146	141	155	162	156	153	121	129	* 1	81	81	
引張伸び (E <sub>u</sub> ) [%]	450	460	450	480	450	440	420	430	* 1	260	260	
硬さ (JIS A 硬度)	61	50	59	65	60	63	60	61	* 1	59	59	
200%伸長後の永久伸び [%]	3	2	3	21	3	3	3	3	* 1	4	4	

\* 1 : 測定不可

EPT(1) : エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、

PP(1) : ポリプロピレン、PE : ポリエチレン、PS : ポリスチレン、AES : AES樹脂

## 【0120】

【実施例7】まず、EPT [エチレン/プロピレン(モル比) = 73/27、非共役ポリエン=5-エチリデン-2-ノルボルネン(以下、ENBと略す)およびジシクロペンタジエン(以下、DCPDと略す)、135°Cデカルン中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] = 2.3 dl/g、ヨウ素価 = 12(ENB)、6(DCPD)、以下、EPT(2)と略す]と、結晶性樹脂としてポリプロピレン[プロピレン単独重合体; ビカット軟化点(ASTM D 1525) = 155°C、メルトフローレート(ASTM D 1238, 23 30 0°C, 2.16kg荷重) = 11 g/10分、密度(ASTM D 1505) = 0.91 g/cm<sup>3</sup>、以下、PP(2)と略す]とを、第12表に示す割合で、二軸押出機[東芝機械(株)製: 50φ二軸押出機、L/D = 45]を用いて、設定温度230°C、スクリュー回転数200 rpmの条件で混合、混練し、配合物-Cを得た。

## 【0121】

## 【表12】

第12表

配合材	〔重量部〕
EPT(2)	100
PP(2)	20

【0122】次いで、配合物-Cの切片をルテニウム酸で染色し、走査型電子顕微鏡[日本電子(株)製: T 330 A]で10,000倍の写真をとり、画像解析装置[(株)ピアス: LA-500]で、写真中のポリプロピレン粒子の平均粒径を求めたところ、平均粒子径は0.9 μmであった。

【0123】次に、この配合物-Cに、第13表に示す配合処方になるように配合材を添加し、14インチオーブンロール[日本ロール社製]で5分間混練し、混練物-Dを得た。このときのロール表面温度は、前ロール50°C、後ロール60°Cであった。

## 【0124】

## 【表13】

第13表

配合材	【重量部】	
配合物-C	120	
MAFカーボンブラック	60	【東海カーボン(株) : シースト 116】
パラフィン系オイル	55	【出光興産(株) : PS-90】
炭酸カルシウム	55	【白石カルシウム(株) : カーバイド SB】
石油樹脂	5	【三井石油化学工業(株)、ハイレバG100X】
亜鉛華3号	5	【堺化学工業(株)】
ステアリン酸	1	【花王(株)】

【0125】さらに、この配合物-Dを14インチオーブンロール【日本ロール社製】に巻き付けた。このときのロール表面温度は、前ロール50°C、後ロール60°Cであった。このオープンロール上で第14表に示す配合処方になるように配合剤を、配合物-Dに添加し、3分\*

\*間混練した後、未加硫の配合ゴム、または分出しして厚さ3mmの未加硫シートを得た。

【0126】

【表14】

第14表

配合材	【重量部】	
配合物-D	301	
加硫促進剤CBS	1.5	【三新化学工業(株) : サンセラ-CM】
加硫促進剤MBTS	0.5	【三新化学工業(株) : サンセラ-DM】
加硫促進剤TMTD	0.5	【三新化学工業(株) : サンセラ-TT】
加硫促進剤DPTT	0.5	【三新化学工業(株) : サンセラ-TRA】
硫黄	0.5	
吸水剤	5	【井上石灰(株) : VESTA-18】

【0127】この未加硫シートをプレス成形機【コータキ精機社製】を用い、金型中で170°Cで12分間プレス加硫し、2mm(厚)×15cm(縦)×12cm(横)の加硫シートを得た。

【0128】次いで、この加硫シートから幅20mm、長さ70mmの長方形試験片を打ち抜いた。この試験片を用いて、上述した方法により形状記憶率と形状回復率を求めた。

【0129】さらに、この加硫シートからJIS3号試験片を打ち抜き、JIS K 6301に従って、引張強さ、伸びを測定した。また、200%伸長後の永久伸び(PS)をJIS K 6301に準拠して測定した。

【0130】上記のようにして得られた未加硫の配合ゴムを、板状ダイス(幅30mm、高さ2mm)を装着した50mm押出機を用いて、ダイス温度80°C、シリンドー温度60°Cの条件で、押出してリボン状に成形し、

引き続き220°Cの熱空気加硫槽中で5分間加硫を行なった。

30 【0131】次いで、加硫槽から出てきた加硫ゴムリボンを、直ちにエンボスの深さが0.05mmのエンボスロールに通し、直ちに冷却し、片面にエンボスが施された加硫ゴムリボンを得た。加硫ゴムリボン表面に形成されたエンボスの深さは、0.05mmであった。

【0132】結果を第15表に示す。

【0133】

【比較例5】実施例7において、PP(2)の混合を行なわず、EPT(2)をそのまま用い、かつ、MAFカーボンブラックの配合量を60重量部から80重量部に

40 変えた以外は、実施例7と同様に行なった。

【0134】結果を第15表に示す。

【0135】

【表15】

第15表

	実施例7	比較例5
加硫性ゴム組成物における 加硫性ゴムと樹脂の組成		
加硫性ゴム [重量部]	EPT(2) 100	EPT(2) 100
樹脂 [重量部]	PP(2) 20	— —
樹脂のビカット軟化点 [℃] 樹脂の平均粒径 [μm]	155 0.9	— —
加硫ゴム成形体の形状記憶特性		
標線間距離 (L1) [mm] 標線間距離 (L2) [mm]	53 32	— —
形状記憶率 [%] 形状回復率 [%]	64 93	— —
加硫ゴムシートの物性		
引張強さ (T <sub>s</sub> ) [MPa] 引張伸び (E <sub>s</sub> ) [%] 永久伸び (PS) [%]	1.1 530 15	1.1 570 14
加硫ゴムリボン		
エンボスの深さ [mm]	0.05	0

## 【0136】

【実施例8】まず、EPT [エチレン/プロピレン(モル比)=78/22、非共役ポリエン=ENB、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ]=3.0dl/g、ヨウ素価=12、以下、EPT(3)と略す]と、結晶性樹脂として4-メチル-1-ペンテン樹脂 [ビカット軟化点( ASTM D 1525)=173°C、メルトフローレート (ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)=26g/10分、密度( ASTM D 1505)=0.83g/cm<sup>3</sup>、以下、4MPと略す]と、EPT(3)と4MPとの重量比 [EPT(3)/4MP] が100/30重量部になるようにして、二軸押出機 [東芝機械(株) 製: 50φ二軸押出機、L/D=4.5] を用いて、設定温度270°C、スクリュー回転数200rpmの条件で混合、混練し、配合物-E\*40

\*を得た。

【0137】次いで、配合物-Eの切片をルテニウム酸で染色し、走査型電子顕微鏡 [日本電子(株) 製: T3030A] で10,000倍の写真をとり、画像解析装置 [(株) ピアス: LA-500] で、写真中の4MP粒子の平均粒径を求めたところ、平均粒子径は1.5μmであった。

【0138】次に、この配合物-Eに、第16表に示す配合処方になるように配合材を添加し、14インチオーブンロール [日本ロール社製] で5分間混練し、配合物-Fを得た。この混練時のロール表面温度は、前ロール50°C、後ロール60°Cであった。

## 【0139】

第16表

配合材	[重量部]	
配合物-E	130	
亜鉛華	5	[堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2	[花王(株)]
FEFカーボンアラク	150	[旭カーボン(株): 旭#50]
軟化剤	20	[出光興産(株): ダイナロセスオイルPW380]

【0140】さらに、この配合物-Eを14インチオーブンロール【日本ロール社製】に巻き付けた。このときのロール表面温度は、前ロール50℃、後ロール60℃であった。このオープンロール上で第17表に示す配合処方になるように配合剤を、配合物-Eに添加し、3分

第17表

配合材	【重量部】
配合物-E	397
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株):サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株):サンセラ-TT]
加硫促進剤TETD	0.5 [三新化学工業(株):サンセラ-TET]
加硫促進剤ZnBDC	1.5 [大内新興化学工業(株):ノケラ-Bz]
硫黄	1.0

【0142】次いで、上記のようにして得られた未加硫シートを、ダイおよびバレルの温度を60℃、またスクリュー温度を40℃に制御した60mm径の押出機でチューブ状に押出成形し、その成形品を引き続き220℃に制御された熱風槽に連続的に導き、5分間加熱して内径14mm、厚さ2mmの長尺チューブ(加硫ゴム製品)を得た。

【0143】この長尺チューブを図1に示すように長さ200mmにカットした後、得られたチューブ1を250℃のオーブンに3分間放置し、続いて、チューブ1の中に、シリコーンオイルを塗布した図2に示す形状の金属棒2を100mmの長さまで挿入し、放置空冷した。1時間後に、この金属棒2をチューブ1から引き抜き、図3に示すような内径の異なる端面を持つチューブ3を得た。

【0144】なお、上記のようにして得られた未加硫シートを、上述した形状記憶特性の測定試験に供し、形状記憶率と形状回復率を求めた。この形状記憶特性の測定は、上記試験方法において、オーブンの温度を250℃にして行なった。

【0145】結果を第18表に示す。

【0146】

【表18】

第18表

	実施例8
加硫ゴム成形体の形状記憶特性	
標線間距離(L1) [mm]	53
標線間距離(L2) [mm]	33
形状記憶率 [%]	77
形状回復率 [%]	87

間混練した後、分出しして厚さ3mmの未加硫シートを得た。

【0141】

【表17】

【0147】

【実施例9】実施例8で得た長尺チューブを図1に示すように長さ200mmにカットした後、得られたチューブ1を250℃のオーブンに3分間放置し、続いて、チューブ1の中に、シリコーンオイルを塗布した図4に示す形状の金属棒4を挿入し、水槽に入れ冷却した。1時間後に、この金属棒4をチューブ1から引き抜き、図5に示すような曲管形状に賦形されたチューブ5を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本願の実施例8、9における長さ200mmの長尺チューブの斜視図である。

【図2】図2は、本願の実施例8で用いた金属棒の斜視図である。

【図3】図3は、本願の実施例8で得られた内径の異なる端面を持つチューブの斜視図である。

【図4】図4は、本願の実施例9で用いた金属棒の斜視図である。

【図5】図5は、本願の実施例9で得られた曲管形状のチューブの斜視図である。

【符号の説明】

1 … チューブ

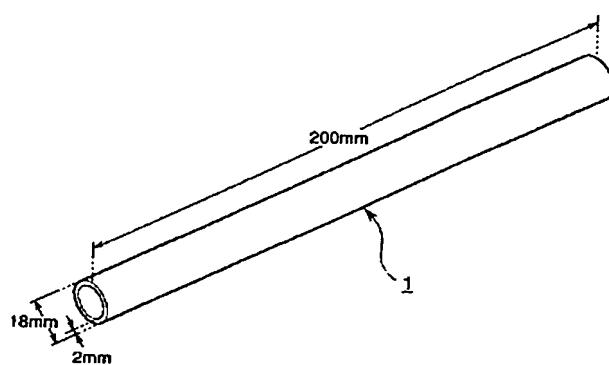
2 … 金属棒

3 … チューブ

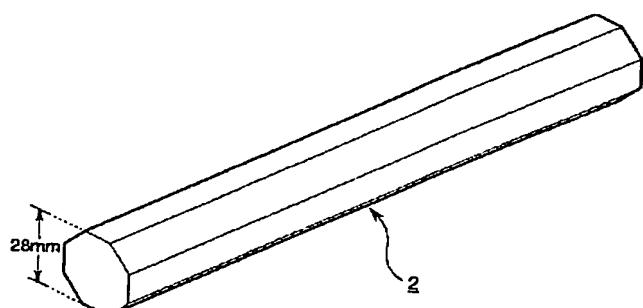
4 … 金属棒

5 … チューブ

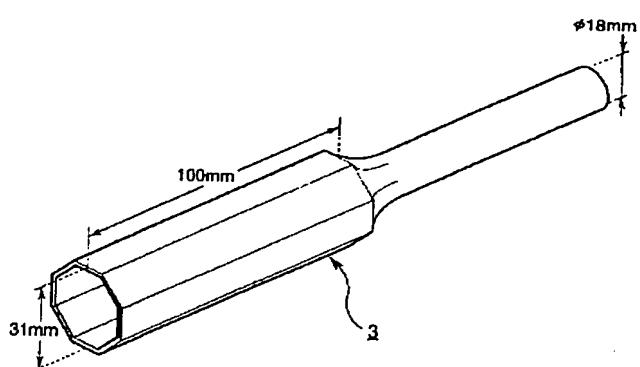
【図1】



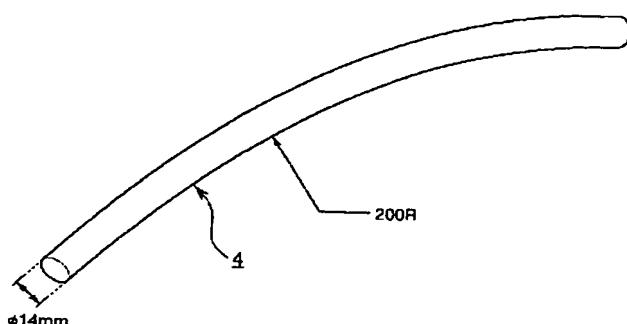
【図2】



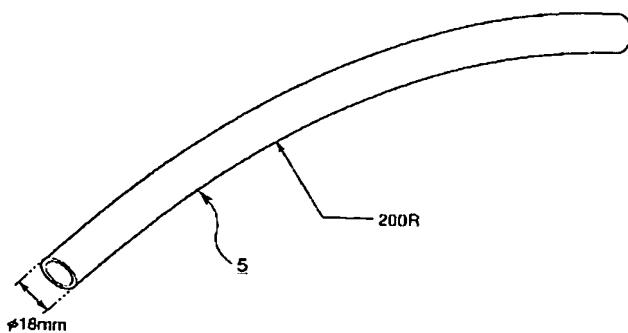
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 白田孝

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化  
学工業株式会社内

(72)発明者 国実正雄

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化  
学工業株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-309986

(43)Date of publication of application : 02.12.1997

---

(51)Int.Cl. C08L 23/16  
C08J 5/10  
//(C08L 23/16  
C08L 23:10  
C08L 25:04 )

---

(21)Application number : 08-140223 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.06.1996 (72)Inventor : TOJO TETSUO  
KAWASAKI MASAAKI  
ISHII YUJI  
SHIRATA TAKASHI  
KUNISANE MASAO

---

(30)Priority

Priority number : 08 63413 Priority date : 19.03.1996 Priority country : JP

---

(54) SHAPE-MEMORY VULCANIZED RUBBER MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly elastic shape-memory vulcanized rubber molding, esp. in the form of a film, a sheet, or a heat-shrinkable film, having a controllable shrinkage (begining) temp. and an improved usability.

SOLUTION: This shape-memory vulcanized rubber molding exhibits a shape recovery of 70% or higher, a shape memory of 50% or higher, and a permanent set after 200% elongation of 20% or lower and pref. comprises 100 pts.wt. vulcanized rubber and 3-50 pts.wt. resin particles having a Vicat softening point of 70°C or higher and dispersed therein. Since the shrinkage (begining) temp. of the molding is controlled by resin particles having a Vicat softening point of 70°C or higher, the molding has a good usability, and it has a high rubber elasticity since it contains a vulcanized rubber. Therefore, the molding can be suitably used esp. in the form of a film, a sheet, or a heat-shrinkable a film.

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] (i) Configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid characterized by for a configuration recovery factor being 70% or more, and for the rate of (ii) configuration storage being 50% or more, and (iii) the permanent set after 200% extension being 20% or less.

[Claim 2] vulcanization -- a sex -- rubber -- (A) -- from -- becoming -- vulcanize -- inside -- BIKATTO -- softening temperature -- 70 -- degree C -- more than -- it is -- a resin -- (B) -- granular -- distributing -- having -- becoming -- and -- a resin -- (B) -- vulcanization -- a sex -- rubber -- (A) -- a weight -- a ratio -- [ (B) -- / (A) -- ] -- three

[Claim 3] The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid according to claim 2 characterized by being in the range whose mean-dispersion particle size of the aforementioned resin (B) is 0.1-200 micrometers.

[Claim 4] The aforementioned vulcanization nature rubber (A) is ethylene and the carbon atomic numbers 3-20alpha. - The ethylene and alpha which consists of an olefin and disconjugate polyene - Configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid according to claim 2 characterized by being an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber.

[Claim 5] The aforementioned resin (B) is a crystalline propylene homopolymer or a propylene, and one or more sorts of carbon atomic numbers 2-12alpha. - A crystalline propylene and alpha with an olefin - Configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid according to claim 2 characterized by being an olefine copolymer.

[Claim 6] The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid according to claim 2 to which the aforementioned resin (B) is characterized by being a styrene content non-crystalline polymer.

[Claim 7] The aforementioned vulcanized-rubber Plastic solid is a configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid according to claim 2 characterized by being the Plastic solid obtained when cooled by the temperature of under BIKATTO softening temperature after size enlargement is carried out at the temperature more than the BIKATTO softening temperature of a resin (B).

[Claim 8] The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid according to claim 1 to 7 characterized by being the thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of a film, a sheet, or a tube.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid which is a thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid excellent in rubber elasticity especially a film, a sheet, or a tube in more detail about a configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid.

[0002]

[Background of the Invention] Conventionally, as the film, sheet, and tube of the thermal-contraction nature used for the seal of goods, packing, covering of an electric wire or a steel pipe, the coat of a glass bottle, etc., although the thermal-contraction nature Plastic solid made from a polyvinyl chloride was used, since the thermal-contraction nature Plastic solid made from a polyvinyl chloride is inferior to weatherability and faults, such as plasticizer exudation, are seen, depending on the field, thermal-contraction nature Plastic solids, such as polyethylene and polypropylene, are used. However, since thermal-contraction nature Plastic solids, such as conventional polyethylene, ran short of rubber elasticity, the use was restricted.

[0003] When invention about the film or sheet of thermal-contraction nature which consists of a bridge formation extension object of ethylene and 1-butene polyene random copolymerization rubber is \*\*\*\* (ed) by JP,3-60664,B and invention-in-this-application persons retested about this invention, the obtained thermal-contraction nature sheet did not have enough rubber elasticity.

[0004] Moreover, mixing polyethylene with EPT and producing the tube for thermal contractions is also known. However, when invention-in-this-application persons retested this tube, the obtained thermal-contraction nature tube as well as a thermal-contraction nature sheet given in above-mentioned JP,3-60664,B had inadequate rubber elasticity.

[0005] Moreover, although various kinds of configuration storage nature resins were indicated by "chemical-technology magazine MOL, VOL.6 (1989), P.42-46, Sumio Takei work, and the Ohm-Sha Ltd. issue", each of these configuration storage nature resins wanted the rubber elasticity of a thermal-contraction nature Plastic solid for them, and they had a fault, like contraction (start) temperature is too low.

[0006] Therefore, while being able to control contraction (start) temperature and being able to improve user-friendliness, an appearance of the thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of a configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid with high rubber elasticity especially a film, a sheet, and a tube is desired.

[0007] By the way, conventionally, vulcanization rubber goods are vulcanized and manufactured, after carrying out size enlargement of the compound compound which kneaded crude rubber, the reinforcing agent, the softener, the bulking agent, the vulcanizing agent, etc., and was obtained by the fabricating methods, such as press forming, extrusion molding, or calender fabrication.

[0008] For example, in the vulcanization rubber sheet product which has patterns, such as a crimp, on a front face, mold attachment of the crimp on the front face of a sheet etc. is performed by letting the sheet

pass on the roll (embossing roll) which carved patterns, such as a crimp, in case sheeting of the compound compound is carried out to the shape of a sheet.

[0009] However, the amount of a compound compound had to be controlled by this method with the irregularity of a pattern that it was carved, or the sheeting roll before being sent to a mold attachment roll since the initial complement of a compound compound is not uniform, if there is a deep place partially. Moreover, so that the viscosity of a compound compound becomes low in the case of a fine pattern, and the more adhesiveness increased, the compound compound was got blocked in the crevice part where the front face of a mold attachment roll is fine, and, the more the mold attachment roll front face needed to be cleaned frequently. Furthermore, although the long sheet which carried out sheeting was once rolled round when the mold attachment (size enlargement) process and the vulcanization process were not continuing, the pattern on the front face of a sheet which carried out mold attachment with a self-weight and rolling-up pressure of the long sheet by the time it went into the vulcanization process became thin, and there were problems, such as deformation sushi \*\*\*\*\*.

[0010] Moreover, holding the size enlargement configuration had the problem of being very difficult until the vulcanization process was completed, even if the cross section carried out size enlargement of the compound compound to the concave with the extruder in the vulcanization rubber goods by which extrusion molding was carried out to the concave thick thin ribbon base.

[0011] furthermore, the deformation to which comparatively thick thick vulcanization rubber goods like the glass run channel for automobiles also happen at the time of vulcanization -- consideration -- putting in -- the design of a dice -- grain -- there was a problem that it had to carry out densely

[0012] In the tube-like vulcanization rubber goods to which the wing was attached like weather-strip sponge further again, it fabricated, where the support for it not only requiring the precise design of a dice, but supporting a wing for a compound compound is incorporated, and after vulcanization, a support is separated, the complicated manufacture method of making it a product is adopted, and there was a problem that a production cost was high.

[0013] Moreover, after extruding a compound compound in the shape of a hose and cutting it short, short vulcanization rubber goods of a bend like the joint hose used for joint, such as a radiator hose for automobiles, insert a mandrel, and are manufactured by vulcanizing. Therefore, not only insertion of a mandrel is difficult, but in a soft compound compound, a hose may be torn at the time of the insertion, or the blemish attached at the time of the insertion may remain in a product as it is, and there were a problem and a bird clapper.

[0014] Therefore, even if it is the Plastic solid which are obtained by carrying out and transforms size enlargement, such as mold attachment, temporarily after vulcanization of a compound compound at the time of product use, an appearance of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid excellent in the property which returns to the original configuration, i.e., rubber elasticity, is desired.

[0015]

[Objects of the Invention] It is to offer the thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of a configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid with high rubber elasticity especially a film, a sheet, and a film while the purpose of this invention tends to solve the problem accompanying the above conventional technology, can control contraction (start) temperature and can improve user-friendliness.

[0016] Moreover, even if other purposes of this invention are the Plastic solids which are obtained by carrying out and transform size enlargement, such as mold attachment, temporarily after vulcanization of a compound compound at the time of product use, they are to offer the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid excellent in the property which returns to the original configuration, i.e., rubber elasticity.

[0017]

[Summary of the Invention] The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention is (i). A configuration recovery factor is 70% or more, and the rate of (ii) configuration storage is 50% or more, and (iii) it is a permanent set after 200% extension [JIS K 6301]. It is characterized by being 20% or less.

[0018] being above -- a property -- having -- this invention -- starting -- being desirable -- a configuration -- storage -- a sex -- vulcanized rubber -- a Plastic solid -- vulcanization -- a sex -- rubber -- (A) -- from -- becoming -- vulcanize -- inside -- BIKATTO -- softening temperature -- [ASTM D 1525] -- 70 -- degree C -- more than -- it is -- a resin -- (B) -- granular -- distributing -- having -- becoming -- and -- a resin -- (B) -- vulcanization

[0019] The mean-dispersion particle size of the aforementioned resin (B) is usually in the range of 0.1-200 micrometers. The vulcanization nature rubber (A) preferably used by this invention is ethylene and the carbon atomic numbers 3-20alpha. - The ethylene andalpha which consists of an olefin and disconjugate polyene - They are an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber.

[0020] The resin (B) preferably used by this invention is a crystalline propylene homopolymer or a propylene, and one or more sorts of carbon atomic numbers 2-12alpha. - A crystalline propylene andalpha with an olefin - They are an olefine copolymer or a styrene content non-crystalline polymer.

[0021] The following Plastic solids are mentioned as a desirable configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention.

(1) The aforementioned ethylene andalpha which is vulcanization nature rubber (A) - In the vulcanizate which consists of an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (A1) The crystalline propylene homopolymer, or the aforementioned aforementioned crystalline propylene and alpha olefin copolymer (B1) whose BIKATTO softening temperature is a resin (B) 70 degrees C or more is granular, and it comes to distribute it. And the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid which has the weight ratio [(B1)/(A1)] of a polymer (\*\*) (B1) and vulcanization nature rubber (A1) in the range of 3 / 100 - 50/100.

[0022] (2) The aforementioned ethylene andalpha which is vulcanization nature rubber (A) - In the vulcanizate which consists of an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (A1) the styrene content non-crystalline polymer (B-2) whose BIKATTO softening temperature is a resin (B) 70 degrees C or more is granular, and distributes -- having -- becoming -- and -- a resin -- (B-2) -- rubber (A1) - a weight -- a ratio -- [(B-2) -- (A1)] -- three -- / 100 -- 50 -- / 100 -- the range -- it is -- a configuration -- storage -- a sex -- vulcanized rubber -- a

[0023] After size enlargement of the above configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solids concerning this invention is carried out at the temperature more than the BIKATTO softening temperature of a resin (B), it is desirable that it is the Plastic solid obtained when cooled by the temperature of under BIKATTO softening temperature.

[0024] The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention is usually suitably used as a thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of a film, a sheet, or a tube.

[0025]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention is explained concretely.

The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning a configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic-solid this invention has a permanent set after a specific configuration recovery factor, the rate of configuration storage, and 200% extension.

[0026] The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention is (i). A configuration recovery factor is 85% or more more preferably 80% or more 70% or more, and the rate of (ii) configuration storage is 70% or more more preferably 60% or more 50% or more, and (iii) the permanent set after 200% extension is 15% or less more preferably 18% or less 20% or less.

[0027] The permanent set after the above-mentioned 200% extension serves as an index of rubber elasticity, and 20% or less of configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid has [ this permanent set ] high rubber elasticity. The permanent set after the above-mentioned configuration recovery factor, the rate of configuration storage, and 200% extension is searched for as follows:-

(1) a configuration recovery factor and configuration storage \*\*\*\*\*\*, and a non-vulcanized sheet with a thickness of 3mm -- a press-forming machine [KOTAKI energy machine company make] -- using -- metal mold -- vulcanize for 20 minutes at 160 degrees C in inside, prepare a 2mm(thickness) x15cm

(length) x12cm (width) vulcanization sheet, pierce this vulcanization sheet and prepare a rectangle test piece with a width of face [ of 20mm ], and a length of 70mm

[0028] Subsequently, the 30mm marked line is drawn in the central length direction of this test piece, a test piece is transformed using a fixture so that this marked line may be set to 60mm, and after putting into 180-degree C oven and leaving it for 3 minutes, this test piece is picked out from oven and carries out water cooling. A fixture is removed and the distance between the marked lines (L1) lengthened on the test piece front face one day after is measured.

[0029] Subsequently, it takes out, after putting this test piece into 180-degree C oven and leaving it for 3 minutes, and it is left for 30 minutes under ordinary temperature, and the above-mentioned distance between the marked lines (L2) is measured. the distance between the marked lines (L1) by which the configuration recovery factor and the rate of configuration storage were measured as mentioned above -- and (L2) it can use and can compute from the following formula

[0030] Configuration recovery-factor [%] =  $[(L1-L2) \times 100] / [L1-30]$

Rate of configuration storage [%] =  $[(L1-30) \times 100] / [60-30]$

(2) Measure the permanent set after 200% extension of permanent sets after 200% extension based on JIS K 6301. The 2mm(thickness) x15cm(length) xJIS No. 3 test piece which was prepared above (1) and which was pierced and prepared from the 12cm (width) vulcanization sheet is used for a test piece.

[0031] The desirable configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention which has the above properties In the vulcanizate which consists of vulcanization nature rubber (A), BIKATTO softening temperature [ASTM D 1525] 70 degrees C or more, the resin (B) which is 80 degrees C or more preferably is granular, and distributes -- having -- becoming -- and weight ratio [[ of a resin (B) and vulcanization nature rubber (A) ] (B)/(A) --] -- 3 / 100 - 50/100 -- desirable -- 5 / 100 - 40/100 -- it is in the range of 5 / 100 - 30/100 more preferably

[0032] In the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention, vulcanization nature rubber (A) has taken the structure of cross linkage. The thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid which was excellent in configuration stability in the BIKATTO softening temperature of a resin (B) being 70 degrees C or more, for example, a film, a sheet, and a tube can be obtained.

[0033] moreover -- a resin -- ( -- B -- ) -- vulcanization -- a sex -- rubber -- ( -- A -- ) -- a weight -- a ratio -- [ -- ( -- B -- ) -- / -- ( -- A -- ) -- ] -- the above -- within the limits -- it is -- if -- heat -- depending -- deformation -- recoverability -- rubber elasticity -- balance -- having excelled -- a configuration -- storage -- a sex -- vulcanized rubber -- a Plastic solid -- it can obtain .

[0034] As vulcanization nature rubber (A) preferably used by the vulcanization nature (rubber A) [ethylene, alpha-olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber] this invention, they are [ ethylene and ] the carbon atomic numbers 3-20alpha, for example. - The ethylene and alpha obtained by carrying out random copolymerization of an olefin and the disconjugate polyene - The rubber of an olefin, disconjugate polyene copolymer rubber, etc. which can be vulcanized is mentioned.

[0035] Above alpha - An olefin is the carbon atomic numbers 3-20alpha. - It is an olefin and a propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene especially a propylene, and 1-butene are used preferably especially. That is, in this invention, an ethylene propylene and disconjugate polyene copolymer rubber, and ethylene, 1-butene and disconjugate polyene copolymer rubber are used especially preferably.

[0036] the ethylene and alpha- used by this invention an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber -- ethylene and alpha- a mole ratio (ethylene / alpha-olefin) with an olefin -- 60 / 40 - 85/15 -- it is in the range of 65 / 35 - 80/20 preferably

[0037] As the above-mentioned disconjugate polyene, the disconjugate polyene of the shape of annular or a chain is used. As annular disconjugate polyene, it is the 5-ethylidene -2, for example. - Norbornene, a dicyclopentadiene, 5-vinyl -2 - Norbornene, norbornadiene, a methyl tetrahydro indene, etc. are mentioned. Moreover, as chain-like disconjugate polyene, they are 1, 4-hexadiene, and 7-methyl, for example. - It is 1 and 6. - An OKUTA diene, 8-methyl -4 - Ethylidene - 1 Seven - Nonadiene, 4-ethylidene - 1 Seven - An undeca diene etc. is mentioned. these disconjugate polyene is independent --

or two or more sorts are mixed and it uses -- having -- the amount of copolymerization -- an iodine number display -- 1-40 -- it is preferably desirable 2-35, and that it is 3-30 more preferably [0038] The ethylene and alpha used by this invention - 1.0 - 3.5 dl/g [eta] of limiting viscosity measured in 135-degree-C decalin of an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber is in the range of 1.1 - 3.0 dl/g more preferably 0.8 to 4.0 dl/g.

[0039] the ethylene and alpha- which has the above properties \*\*\*\*\* an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber are indicated to be by "a polymer manufacture process (Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd., issue, P.309-330) etc." -- it can prepare by the well-known method [ like ] conventionally

[0040] They are the above-mentioned ethylene and alpha as vulcanization nature rubber (A) at a [other vulcanization nature rubber] this invention. - As rubber used besides an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber, natural rubber, styrene butadiene rubber, a nitrile rubber, chloroprene rubber, an acrylic rubber, Hydrogenation NBR, etc. are mentioned, for example.

[0041] The resins (B) used by the resin (B) this invention are crystalline polymer and a non-crystalline polymer. The crystalline polymer used as a resin (B) by this invention is the carbon atomic numbers 2-12alpha. - It is the homopolymer or copolymer of an olefin.

[0042] Any of a random polymerization and block polymerization are sufficient as this polymerization form. In the case of a random copolymer, it is alpha of the fewer one. - An olefin composition unit is usually less than [ 40 mol % ] and alpha contained less than [ 30 mol % ] preferably. - An olefine copolymer is desirable.

[0043] Carbon atomic numbers 2-12alpha - As an olefin, they are ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, and the 4-methyl -1, for example. - A pentene, 1-octene, 1-decene, etc. are mentioned.

[0044] The above alpha - Also in the homopolymer of an olefin, and a copolymer, they are the carbon atomic numbers 3-6alpha. - The polymer (\*\*) of an olefin especially the homopolymer of a propylene, a propylene and other alpha - A copolymer with an olefin is used preferably.

[0045] As a non-crystalline polymer used as a resin (B) by this invention, it is (1), for example.

Polystyrene and (2) The ABS plastics and (3) which are the copolymer of acrylonitrile, a butadiene, and styrene The AES resin and (4) which are the copolymer of acrylonitrile, EPDM, and styrene The acrylonitrile acrylic styrene resin and (5) which are the resin of the 3 yuan polymerization system which used acrylonitrile, styrene, and special rubber as the main raw material Ethylene, an annular olefine copolymer, etc. be mentioned Also in these non-crystalline polymers, the resin of a styrene content non-crystalline polymer (1), i.e., the above, (2), (3), and (4) is used preferably.

[0046] The above crystalline polymer and non-crystalline polymers are BIKATTO softening temperature [ASTM D 1525], as mentioned above. It is desirable that it is 80 degrees C or more preferably 70 degrees C or more. The thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid obtained as the BIKATTO softening temperature of these resins is less than 70 degrees C, for example, a film, a sheet, and a tube cannot maintain the configuration stability, but the practicality as goods of it is lost.

[0047] It sets to this invention and the above resins (B) are ethylene and alpha. - It is distributing in the vulcanized rubber which consists of vulcanization nature rubber (A), such as an olefin and disconjugate polyene copolymerization rubber, and, as for the mean-dispersion particle diameter, it is usually desirable for there to be 0.1-100 micrometers in the range of 0.1-50 micrometers more preferably 0.1-200 micrometers.

[0048] The morphology (phase gestalt) of such a resin (B) can be attained by changing the above resins (B) into a melting state, and giving a shearing operation to a resin (B). for example, the case of a propylene homopolymer -- 200-degree C temperature conditions -- the inside of a twin screw extruder -- a propylene homopolymer -- a specific energy -- more than 0.01 kW-hr/kg -- what is necessary is just to give more than 0.02 kW-hr/kg preferably If the mean-dispersion particle diameter of a resin (B) exceeds 200 micrometers, the intensity of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid obtained will fall, or there is an inclination which the fluidity of a resin (B) falls and causes trouble to

the processability of a configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid with shortage of temperature conditions and shearing energy.

[0049] The ethylene and alpha which compatibility of the resin (B) with vulcanization nature rubber (A) was too good, for example, it mentioned above on the other hand - When an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber, and polyethylene dissolve on molecule level, there is an inclination which the fault that the rubber elasticity of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid obtained falls produces. Therefore, both need to choose the kind of a resin (B) and vulcanization nature rubber (A) in the range which is not dissolved on molecule level.

[0050] this invention -- setting -- the above resins (B) -- weight ratio [[ of a resin (B) and vulcanization nature rubber (A) ] (B)/(A) --] -- 3 / 100 - 50/100 -- it is preferably used in 5 / 100 - 40/100, and the amount that becomes within the limits of 5 / 100 - 30/100 more preferably

[0051] If a resin (B) is used in the above amount, the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid excellent in the balance of the deformation recoverability and rubber elasticity by heat can be obtained.

As a component of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning other component this inventions, the vulcanizing agent other than vulcanization nature rubber (A) which was mentioned above, and a resin (B) is used at least, and the compounding agent used for manufacture of usual rubber, such as a vulcanization assistant, other conventionally well-known compounding agents, for example, vulcanization accelerator, a softener, reinforcing materials, a filler, processing aid, a pigment, an antioxidant, and a foaming agent, by the need is used in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0052] As a vulcanizing agent, a sulfur system compound and organic peroxide can be mentioned. As a sulfur system compound, sulfur, sulfur chloride, a sulfur dichloride, morpholine disulfide, alkylphenol disulfide, tetramethylthiuramdisulfide, a dithiocarbamic-acid selenium, etc. are mentioned, for example. Especially, sulfur is desirable.

[0053] a sulfur system compound -- the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section -- receiving - - usually -- 0.1 - 10 weight section -- desirable -- 0.5 - 5 weight section -- the 1.0 - 3.0 weight section comes out comparatively more preferably, and it is used

[0054] As organic peroxide, it is dicumyl peroxide, 2, and 5-dimethyl. - It is 2 and 5. - JI (t-butylperoxy) hexane, 2, 5-dimethyl - 2 Five - JI (benzoyl peroxy) hexane, 2, 5-dimethyl - 2 Five - JI (t-butylperoxy) hexyne -3, JI -t-butyl peroxide, JI -t-butylperoxy - 3, 3, 5 - A trimethyl cyclohexane, t-dibutyl hydroperoxide, etc. are mentioned. Especially, they are dicumyl peroxide and JI. -t-butyl peroxide, JI -t-butylperoxy - 3, 3, 5 - A trimethyl cyclohexane is used preferably.

[0055] 3x10-3 to 5xten - two mols of organic peroxide are usually preferably used to vulcanization nature (rubber A) 100g at a rate of 1x10-3 to 3xten - two mols. When using a sulfur system compound as a vulcanizing agent, combined use of a vulcanization accelerator is desirable. As a vulcanization accelerator, it is N-cyclohexyl -2, for example. - Benzothiazole sulfenamide, N-oxy-diethylene -2 - Benzothiazole sulfenamide, N, N' - Diisopropyl -2 - Benzothiazole sulfenamide, 2-mercaptobenzothiazole, 2-(2, 4-dinitrophenyl) mercaptobenzothiazole, 2-(2, 6-diethyl-4-morpholino thio) benzothiazole, Dibenzothiazyl - Thiazole system compounds, such as disulfide;

[ Diphenylguanidine, ] Guanidine system compounds, such as a triphenyl guanidine and JIORUSO tolyl guanidine; acetaldehyde - Aniline condensate, butyraldehyde - aldehyde amine system compound [, such as an aniline condensate, ]; -- imidazoline system compound [, such as 2-mercaptop imidazoline, ]; -- diethyl thiourea -- Thiourea system compounds, such as dibutyl thiourea;

Tetramethylthiurammonosulfide, Thiuram system compounds, such as tetramethylthiuramdisulfide; A zinc dimethyldithiocarbamate, Xanthate system compounds, such as dithio acid chloride system compound; dibutyl xanthogenic-acid zinc, such as a zinc diethyldithiocarbamate and a diethyldithiocarbamic-acid tellurium; in addition to this, a zinc white etc. can be mentioned.

[0056] these vulcanization accelerators -- the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 20 weight section -- desirable -- 0.2 - 10 weight section -- 0.5 - 5 weight section comes out comparatively more preferably, and it is used

[0057] When using organic peroxide as a vulcanizing agent, combined use of a vulcanization assistant is desirable. As a vulcanization assistant, it is sulfur, for example.; Allyl-compound system compounds, such as acrylic (meta) compound; diallyl phthalates, such as quinonedioxime series; ethylene glycol dimethacrylate which is P-quinonedioxime etc., and trimethylolpropanetrimethacrylate, and triallyl isocyanurate; in addition to this, a maleimide system compound, a divinylbenzene (DVB), etc. are mentioned.

[0058] 0.5-2 mols of such vulcanization assistants are preferably used at a rate of an equal mol to one mol of organic peroxide to be used. The softener usually used for rubber is used as a softener. For example, a process oil, a lubricating oil, paraffin, a liquid paraffin, Coal tar system softeners, such as petroleum system softener; coal tars, such as petroleum asphalt and vaseline, and a coal tar pitch; The castor oil, Fatty-oil system softener; tall oil, such as rapeseed oil, soybean oil, and palm oil; A dense low, Lows, such as a carnauba wax and lanolin; A ricinoleic acid, a palmitic acid, A fatty acid, its metal salt; naphthenic acid, or its metallic soaps, such as stearin acid, a barium stearate, and a calcium stearate; A pine oil, Rosin or its derivative; A terpene resin, a petroleum resin, a cumarone indene resin, Synthetic-macromolecule matter, such as atactic polypropylene; A dioctyl phthalate, In addition to this, Carbonate system plasticizers, such as ester system plasticizer; JIISO dodecyl carbonate, such as dioctyl adipate and dioctyl sebacate; A micro crystalline wax, A factice (factice), liquid polybutadiene, denaturation liquid polybutadiene, liquefied thiokol, and hydrocarbon system synthetic lubricating oil etc. is mentioned.

[0059] These softeners are usually preferably used at a rate below 70 weight sections below the 100 weight sections to the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section. As reinforcing materials, various carbon black, such as skin reactive factor, GPF, FEF, MAF, ISAF, and SAF, FT, MT, a fines silicic acid, etc. are used suitably, for example.

[0060] As a filler, a precipitated calcium carbonate, whiting, talc, clay, etc. are used, for example. These reinforcing materials and fillers are usually preferably used at a rate below the 150 weight sections below the 200 weight sections to the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section.

[0061] The processing aid used for the usual rubber processing as processing aid can be used. As such processing aid, higher-fatty-acid ester, such as higher-fatty-acid salt; ricinoleic-acid ester, such as higher-fatty-acid; barium stearates, such as a ricinoleic acid, stearin acid, a palmitic acid, and a lauric acid, a calcium stearate, stearic acid ester, palmitic-acid ester, and lauric-acid ester, is mentioned, for example.

[0062] Such processing aid is usually preferably used at a rate of the about one to 5 weight section below the about 10 weight section to the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section. As a pigment, a well-known inorganic pigment (for example, titanium white) and a well-known organic pigment (for example, naphthol green B) are used conventionally.

[0063] these pigments -- the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section -- receiving -- the a maximum of 20 weight section -- it is preferably used in the amount of the a maximum of 10 weight section As an antioxidant, they are a phenyl butylamine, N, and N', for example. - G 2 - Naphthyl - p - Aromatic secondary-amine system stabilizers, such as a phenylenediamine; [ Dibutyl hydroxy toluene, ] Tetrakis [methylene (3) [ 5-G t-] Phenol system stabilizers, such as butyl-4-hydroxy hydronium cinnamate] methane; screw [2-methyl-4-(3-n-alkylthiopropionyloxy)-5-t - Butylphenyl] Thioether system stabilizers [, such as a sulfide ]; Dithiocarbamic-acid salt system stabilizers, such as a nickel dibutyldithiocarbamate, etc. are mentioned.

[0064] that these antioxidants are independent or two sorts or more -- it can combine and use such an antioxidant -- the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.1 - 5 weight section -- 0.5 - 3 weight section comes out comparatively preferably, and it is used

[0065] Although it shows the outstanding thermal resistance and outstanding endurance even if it does not use an antioxidant, the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention can lengthen a life cycle, if an antioxidant is used further.

[0066] The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention may be a non-foam, and may be a foam. as the foaming agent used on the occasion of foam formation -- any

of a commercial foaming agent -- although -- it can be used suitably For example, a sodium bicarbonate, a sodium carbonate, an ammonium bicarbonate, Inorganic system foaming agent;N, such as an ammonium carbonate and an ammonium nitrite, N' - Dinitroso terephthalamide, N, N' - Nitroso compounds, such as a dinitrosopentamethylenetetramine; [ AZOJI carvone amide, ] An azobisisobutyronitril, azo cyclohexyl nitril, azo diaminobenzene, Azo compounds, such as a barium azo dicarboxy rate; A benzene sulfonyl hydrazide, Sulfonyl hydrazide compounds, such as a toluene sulfonyl hydrazide, P, the P'-oxy-screw (benzene sulfonyl hydrazide) diphenyl sulfone -3, and a 3'-JISURU phenyl hydrazide; A calcium azide, Azide compounds, such as a 4 and 4'-diphenyl disulfo nil azide and a PARATORU en sulfonyl azide, etc. are mentioned. Especially, an azo compound, a sulfonyl hydrazide compound, and an azide compound are used suitably.

[0067] although the loadings of these foaming agents are suitably chosen so that the specific gravity of the foam after vulcanization foaming may be set to 0.01-0.9 -- a foaming agent -- usually -- the vulcanization nature (rubber A) 100 weight section -- receiving -- 0.5 - 30 weight section -- desirable -- 1 - 20 weight section -- 2 - 10 weight section comes out comparatively more preferably, and it is used

[0068] Moreover, even if it uses a foaming assistant together with a foaming agent if needed, it does not interfere. Addition of a foaming assistant has an effect in regulation of the decomposition temperature of a foaming agent, equalization of a foam, etc. As a foaming assistant, organic acids, such as a salicylic acid, a phthalic acid, stearin acid, and oxalic acid, a urea, its derivative, etc. are mentioned, for example. [0069] As mentioned above, the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning the manufacture this invention of a configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid is a non-foam or a foam, for example, can be prepared by the following methods.

[0070] Namely, the ethylene andalpah which is the indispensable component of the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention and which was mentioned above - The resin (B) which are vulcanization nature rubber (A), and crystallinity or amorphia, such as an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber, is mixed and kneaded for 1 minute at 250 degrees C by the twin screw extruder.

[0071] Subsequently, the obtained kneading object and additives, such as reinforcing materials, a filler, a softener, and a pigment, are kneaded for about 3 - 10 minutes at the temperature of about 80 degrees C - 170 degrees C using mixers, such as a Banbury mixer.

[0072] Subsequently, rolls, such as an open roll, are used, additional mixture is carried out, at the roll temperature of about 40 degrees C - 80 degrees C, a vulcanizing agent and a vulcanization assistant are kneaded in the kneading object obtained as mentioned above for about 3 - 30 minutes, and carry out sheeting to it, and the unvulcanized-rubber compound (vulcanization nature rubber constituent) of the shape of a ribbon base or a sheet is prepared.

[0073] Thus, the prepared unvulcanized-rubber compound is fabricated by the desired configuration with an extruder, a calendering roll, a press, an injection molding machine, a transfer-molding machine, etc., and simultaneously with fabrication, within a vulcanization tub, it vulcanizes the Plastic solid while vulcanizing by the method of usually heating for about 1 - 30 minutes at about 150 degrees C - 270 degrees C or being foamed.

[0074] As a vulcanization tub, a steam vulcanizer, a hot-air-cure tub, the glass-bead fluid bed, a fused salt vulcanization tub, a microwave tub, etc. are mentioned. These vulcanization tubs are used in independent or combination.

[0075] Subsequently, after carrying out size enlargement of the vulcanized-rubber Plastic solid obtained as mentioned above at the temperature more than the BIKATTO softening temperature of a resin (B), and putting it on the bottom of the temperature atmosphere more than BIKATTO softening temperature or putting on the bottom of the temperature atmosphere more than BIKATTO softening temperature, size enlargement is carried out at the temperature more than the BIKATTO softening temperature of a resin (B), and it cools to the temperature of under BIKATTO softening temperature as it is. As for the cooling method, especially a limit does not have radiationnal cooling, water cooling, air cooling, etc.

[0076] Even if the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention obtained as mentioned above removes the force applied for the last size enlargement, the gestalt of the

shape of the configuration by which size enlargement was carried out, for example, a film, a sheet, or a tube is held.

[0077] If the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention obtained as mentioned above is again put on the bottom of the temperature atmosphere more than BIKATTO softening temperature, it will return to the gestalt of the vulcanized-rubber Plastic solid in front of the last size enlargement. The configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention can repeat contraction and expansion of a tube-like vulcanized-rubber Plastic solid, when the configuration for example, after the last size enlargement is the vulcanized-rubber Plastic solid of the shape of a tube with a large bore and is a tube-like vulcanized-rubber Plastic solid with the configuration smaller than this bore in front of the last size enlargement.

[0078]

[Effect of the Invention] Since it is controlling contraction (start) temperature with the resin (B) with a BIKATTO softening temperature of 70 degrees C or more, its user-friendliness is good, and since the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention is moreover using vulcanization nature rubber (A) together, its rubber elasticity is high.

[0079] According to this invention, even if it is the Plastic solid which are obtained by carrying out and transforms size enlargement [, such as mold attachment ], such as a crimp, temporarily after vulcanization of a compound compound at the time of product use, the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid excellent in the property which returns to the original configuration, i.e., rubber elasticity, is obtained.

[0080] Since it has the above effects, the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention can be especially used suitably as a thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of a film, a sheet, and a film.

[0081] Although the reason for the ability to offer the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid which has such an effect is not clear, it guesses as follows. That is, the resin (B) currently distributed granular in the vulcanizate which consists of vulcanization nature rubber (A) will deform in the deformation direction in the shape of a sheet, if size enlargement of the vulcanized rubber is carried out at the temperature more than the BIKATTO softening temperature of a resin (B), and this bars rubber elasticity (deformation recoverability). At the time of a thermal contraction, a resin (B) returns granular [ origin ]. In order that the resin (B) which returned granular may work as a filler in a vulcanized-rubber Plastic solid, the vulcanized-rubber Plastic solid after contraction discovers high rubber elasticity under a service temperature.

[0082] as the thermal-contraction nature Plastic solid of the shape of the film with which the configuration storage nature vulcanized-rubber Plastic solid concerning this invention which has the above effects may have patterns, such as a crimp, a sheet, or a tube -- uses, such as connection of various sealants, grommets, the gathers of clothes, and a variant pipe, -- it can use for the use of parts for automobiles, such as joint hose, such as a radiator hose for automobiles, a glass run channel, and weather-strip sponge, etc. widely further

[0083]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.

[0084]

[Example 1] First, EPT[ethylene / propylene (mole ratio) = 63/37, disconjugate polyene =5-ethylidene-2-norbornene, it abbreviates to EPT (1) [limiting viscosity eta] =1.5 dl/g measured in 135-degree-C decalin, iodine number =22, and the following --] -- It considers as crystalline polymer. Polypropylene [propylene ethylene copolymer; BIKATTO softening temperature (ASTM D 1525) =150 degree C, Melt flow rate (ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg load) = 55g / 10 minutes, Ethylene content =] abbreviated to three-mol % and density (ASTM D 1505) =0.91 g/cm3 and PP (1) at a rate shown in the 1st table twin-screw-extruder [-- : by Toshiba Machine Co., Ltd. -- 50phi twin-screw-extruder and ratio-of-length-to-diameter=45] was used, it mixed and kneaded on the conditions of the setting temperature of 230 degrees C, and screw-speed 200rpm, and compound-A was obtained

[0085]

[Table 1]

第1表

配合材	[重量部]
EPT (1)	100
PP (1)	20

[0086] subsequently, the intercept of compound-A -- a ruthenium acid -- dyeing -- a scanning electron microscope [: by JEOL Co., Ltd. ] T330A -- a 10,000 times as many photograph as this -- taking -- Image-analysis Equipment [-- when asked for the mean particle diameter of the polypropylene particle in a photograph by pierced earring:LA-500], the mean particle diameter was 0.8 micrometers

[0087] Next, to this compound-A, the compounding agent was added so that it might become combination prescription shown in the 2nd table, and it kneaded for 5 minutes with a 14 inch open roll [Japanese roll company make] to it, and compound-B was obtained to it.

[0088] The roll skin temperatures at the time of this kneading were pre-roll 50degree C and post-roll 60degree C.

[0089]

[Table 2]

第2表

配合材	[重量部]
配合物-A	120
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンラック	30 [旭カーボン(株):旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株):ダーリッシュオイルPW380]

[0090] Furthermore, this compound-B was twisted around the 14 inch open roll [Japanese roll company make]. The roll skin temperatures at this time were pre-roll 50degree C and post-roll 60degree C. After having added the compounding agent to compound-B so that it might become combination prescription shown in the 3rd table on this open roll, and kneading for 3 minutes, sheeting was carried out and the non-vulcanized sheet with a thickness of 3mm was obtained.

[0091]

[Table 3]

第3表

配合材	[重量部]
配合物-B	177
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株):サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株):サンセラ-TT]
硫黄	1.5

[0092] this non-vulcanized sheet -- a press-forming machine [KOTAKI energy machine company make] -- using -- metal mold -- press cure was carried out for 20 minutes at 160 degrees C in inside, and the 2mm(\*\*) x15cm(length) x12cm (width) vulcanization sheet was obtained

[0093] Subsequently, the rectangle test piece with a width of face [ of 20mm ] and a length of 70mm

was pierced from this vulcanization sheet. It asked for the rate of configuration storage, and the configuration recovery factor by the method mentioned above using this test piece.

[0094] Furthermore, the JIS No. 3 test piece was pierced from this vulcanization sheet, and tensile strength and elongation were measured according to JIS K 6301. Moreover, the permanent set after hardness and 200% extension was measured based on JIS K 6301.

[0095] A result is shown in the 11th table.

[0096]

[The example 1 of comparison] In the example 1, PP (1) was not mixed and it carried out like the example 1 except having changed prescription shown in the 2nd table and the 3rd table, using EPT (1) as it is into prescription shown in the 4th table and the 5th table, respectively.

[0097]

[Table 4]

第4表

配合材	[重量部]
EPT (1)	120
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンブラック	30 [旭化成(株) : 旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株) : タイガーベスオイルPW380]

[0098]

[Table 5]

第5表

配合材	[重量部]
配合物-B	177
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株) : サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株) : サンセラ-TT]
硫黄	1.5

[0099] A result is shown in the 11th table.

[0100]

[The example 2 of comparison] In the example 1, PP (1) was not mixed and it carried out like the example 1 except having changed prescription shown in the 2nd table, using EPT (1) as it is into prescription shown in the 6th table.

[0101]

[Table 6]

第6表

配合材	[重量部]
EPT (1)	100
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンブラック	50 [旭化成(株) : 旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株) : タイガーベスオイルPW380]

[0102] A result is shown in the 11th table.

[0103]

[The example 3 of comparison] In the example 1, it carried out like the example 1 except having used polyethylene [BIKATTO softening temperature (ASTM D 1525) = 114 degree C, 10 melt-flow-rate (ASTM D 1238, 230-degree-C, 2.16kg load) = 20.0g / minutes, and density (ASTM D 1505) = 0.945 g/cm<sup>3</sup>] instead of PP (1). A result is shown in the 11th table.

[0104]

[Example 2] In the example 1, it carried out like the example 1 except having changed prescription which makes the loadings of PP (1) 10 weight sections, and is shown in the 2nd table and the 3rd table into prescription shown in the 7th table and an octavus table, respectively.

[0105]

[Table 7]

第7表

配合材	[重量部]
配合物－A	1 1 0
亜鉛華	5 [堺化学工業（株）]
ステアリン酸	2 [花王（株）]
PEFカーボンフラック	4 0 [旭カーボン（株）：旭#70]
軟化剤	2 0 [出光興産（株）：ダウナフロテスオイルPW380]

[0106]

[Table 8]

第8表

配合材	[重量部]
配合物－B	1 7 7
加硫促進剤MBT	0. 5 [三新化学工業（株）：サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1. 0 [三新化学工業（株）：サンセラ-TT]
硫黄	1. 5

[0107] A result is shown in the 11th table.

[0108]

[Example 3] In the example 1, the loadings of PP (1) were made into 30 weight sections, and it carried out like the example 1 except having changed prescription shown in the 2nd table and the 3rd table into prescription shown in the 9th table and the 10th table, respectively.

[0109]

[Table 9]

第9表

配合材	[重量部]
配合物-A	130
亜鉛華	5 [堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2 [花王(株)]
FEFカーボンブラック	20 [旭カーボン(株) : 旭#70]
軟化剤	20 [出光興産(株) : タイナフロセスオイルPW380]

[0110]

[Table 10]

第10表

配合材	[重量部]
配合物-B	177
加硫促進剤MBT	0.5 [三新化学工業(株) : サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0 [三新化学工業(株) : サンセラ-TT]
硫黄	1.5

[0111] A result is shown in the 11th table.

[0112]

[Example 4] polystyrene [which is a non-crystalline polymer instead of PP (1) in an example 1 -- the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make -- it carried out like the example 1 using :DENKA styrol QP-2 and BIKATTO softening temperature (ASTM D 1525) =80-degree-C] except having used the osmic acid at the time of particle-size measurement

[0113] A result is shown in the 11th table.

[0114]

[Example 5] AES-resin [which is a non-crystalline polymer instead of PP (1) in an example 1 -- the Ube sycon company make -- it carried out like the example 1 except having used :UCL AXS WS20 and BIKATTO softening temperature (ASTM D 1525) =100-degree-C]

[0115] A result is shown in the 11th table.

[0116]

[The example 4 of comparison] In the example 1, although the loadings of PP (1) were made into the 100 weight sections, the kneading object of EPT (1) and PP (1) was very hard, and the subsequent work of it was not completed.

[0117]

[Example 6] an example 1 -- setting -- the mixture with EPT (1) and PP (1) -- with a capacity of 1.71. Banbury-mixer [-- Kobe steel:BR] -- 6kg/cm<sup>2</sup> It carried out like the example 1 except having kneaded and mixed for 2 minutes, passing steam. Kneading temperature was 150 degrees C.

[0118] A result is shown in the 11th table.

[0119]

[Table 11]

第11表

	実施例 1	比 較 例			実 施 例				比較例 4	実施例 6
		1	2	3	2	3	4	5		
加硫性ゴム組成物の組成										
加硫性ゴム	EPT(1) 100									
樹脂										
結晶性樹脂	PP(1) 20	—	—	PE 20	PP(1) 10	PP(1) 30	—	—	PP(1) 100	PP(1) 20
非晶性樹脂	—	—	—	—	—	—	PS 20	AES 20	—	—
樹脂のビカット軟化点 [℃]	150	—	—	114	150	150	80	100	150	150
樹脂の平均分散粒径 [μm]	0.8	—	—	< 0.1	0.7	0.8	11	8.5	* 1	80
加硫ゴム成形体の形状記憶特性										
標準間距離 (L1) [mm]	51	32	32	51	49	58	55	53	* 1	55
標準間距離 (L2) [mm]	31	31	31	35	31	31	31	31	* 1	31
形状記憶率 [%]	70	7	7	70	63	93	83	77		83
形状回復率 [%]	95	50	50	76	95	96	96	96		96
加硫ゴム成形体の物性										
引張強さ (T <sub>g</sub> ) [kg/cm <sup>2</sup> ]	146	141	155	162	156	153	121	129	* 1	81
引張伸び (E <sub>g</sub> ) [%]	450	460	450	480	450	440	420	430	* 1	260
硬さ (JIS A 硬度)	61	50	59	65	60	63	60	61	* 1	59
200%伸長後の永久伸び [%]	3	2	3	21	3	3	3	3	* 1	4

\* 1 : 測定不可

EPT(1) : エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、

PP(1) : ポリプロピレン、PE : ポリエチレン、PS : ポリスチレン、AES : AES樹脂

[0120]

[Example 7] First, EPT[ethylene / propylene (mole ratio) = 73/27, disconjugate polyene =5-ethylidene-2-norbornene And a dicyclopentadiene (it abbreviates to DCPD hereafter), (It abbreviates to ENB hereafter) [Limiting viscosity eta] =2.3 dl/g measured in 135-degree-C decalin, the iodine number =] abbreviated to EPT (2) 12 (ENB), 6 (DCPD), and the following, It considers as crystalline polymer. Polypropylene [propylene homopolymer; BIKATTO softening temperature (ASTM D 1525) =155 degree C, a melt flow rate (ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg load) -- = -- 11 -- g -- / -- ten -- a minute -- density (ASTM D 1505) -- = -- 0.91 -- g/cm -- three -- the following -- PP -- ( -- two -- ) -- omitting -- ] -- the -- 12 -- a table -- being shown -- a rate -- twin-screw-extruder [ -- : by Toshiba Machine Co., Ltd. -- 50phi twin-screw-extruder and ratio-of-length-to-diameter=45] was used, it mixed and kneaded on the conditions of the setting temperature of 230 degrees C, and screw-speed 200rpm, and compound-C was obtained

[0121]

[Table 12]

第12表

配合材	[重量部]
EPT(2)	100
PP(2)	20

[0122] subsequently, the intercept of compound-C -- a ruthenium acid -- dyeing -- a scanning electron microscope [: by JEOL Co., Ltd. ] T330A] -- a 10,000 times as many photograph as this -- taking -- Image-analysis Equipment [ -- when asked for the mean particle diameter of the polypropylene particle in a photograph by pierced earring:LA-500], the mean particle diameter was 0.9 micrometers

[0123] Next, to this compound-C, the compounding agent was added so that it might become combination prescription shown in the 13th table, and it kneaded for 5 minutes with a 14 inch open roll [Japanese roll company make] to it, and kneading object-D was obtained to it. The roll skin temperatures at this time were pre-roll 50degree C and post-roll 60degree C.

[0124]  
[Table 13]

第13表

配合材	[重量部]
配合物-C	120
MAFカーボンラック	60
【東海カーボン(株) : シスト 116】	
パラフィン系オイル	55
【出光興産(株) : PS-90】	
炭酸カルシウム	55
【白石カルシウム(株) : カーバイド SB】	
石油樹脂	5
【三井石油化学工業(株)、ハイレバG100X】	
亜鉛華3号	5
【堺化学工業(株)】	
ステアリン酸	1
【花王(株)】	

[0125] Furthermore, this compound-D was twisted around the 14 inch open roll [Japanese roll company make]. The roll skin temperatures at this time were pre-roll 50degree C and post-roll 60degree C. the compound non-vulcanized after adding to compound-D and kneading a compounding agent for 3 minutes so that it may become combination prescription shown in the 14th table on this open roll -- or sheeting was carried out and the non-vulcanized sheet with a thickness of 3mm was obtained

[0126]

[Table 14]

第14表

配合材	[重量部]
配合物-D	301
加硫促進剤CBS	1.5
【三新化学工業(株) : サンセラ-CM】	
加硫促進剤MBTS	0.5
【三新化学工業(株) : サンセラ-DM】	
加硫促進剤TMTD	0.5
【三新化学工業(株) : サンセラ-TT】	
加硫促進剤DPTT	0.5
【三新化学工業(株) : サンセラ-TRA】	
硫黄	0.5
吸水剤	5
【井上石灰(株) : VESTA-18】	

[0127] this non-vulcanized sheet -- a press-forming machine [KOTAKI energy machine company make] -- using -- metal mold -- press cure was carried out for 12 minutes at 170 degrees C in inside, and the 2mm(\*\*) x15cm(length) x12cm (width) vulcanization sheet was obtained

[0128] Subsequently, the rectangle test piece with a width of face [ of 20mm ] and a length of 70mm was pierced from this vulcanization sheet. It asked for the rate of configuration storage, and the configuration recovery factor by the method mentioned above using this test piece.

[0129] Furthermore, the JIS No. 3 test piece was pierced from this vulcanization sheet, and tensile strength and elongation were measured according to JIS K 6301. Moreover, the permanent set after 200% extension (PS) was measured based on JIS K 6301.

[0130] Using 50mm extruder equipped with the tabular dice (width of face of 30mm, a height of 2mm), the compound which is not vulcanized [ which was obtained as mentioned above ] was extruded, and was fabricated on the conditions of the dice temperature of 80 degrees C, and 60 degrees C of cylinder temperatures to the ribbon base, and vulcanization was successingly performed for 5 minutes in the 220-degree C hot-air-cure tub.

[0131] Subsequently, through and the vulcanized-rubber ribbon with which it cooled immediately and

embossing was given to one side were obtained to the embossing roll whose depth of immediately embossing of the vulcanized-rubber ribbon which came out of the vulcanization tub is 0.05mm. The depth of embossing formed in the vulcanized-rubber ribbon front face was 0.05mm.

[0132] A result is shown in the 15th table.

[0133]

[The example 5 of comparison] In the example 7, PP (2) was not mixed and it carried out like the example 7 except having changed the loadings of MAF carbon black into 80 weight sections from 60 weight sections, using EPT (2) as it is.

[0134] A result is shown in the 15th table.

[0135]

[Table 15]

第15表

	実施例7	比較例5
加硫性ゴム組成物における 加硫性ゴムと樹脂の組成		
加硫性ゴム [重量部]	EPT(2) 1 0 0	EPT(2) 1 0 0
樹脂 [重量部]	PP(2) 2 0	— —
樹脂のビカット軟化点 [℃]	1 5 5	—
樹脂の平均粒径 [μm]	0. 9	—
加硫ゴム成形体の形状記憶特性		
標線間距離 (L 1) [mm]	5 3	—
標線間距離 (L 2) [mm]	3 2	—
形状記憶率 [%]	6 4	—
形状回復率 [%]	9 3	—
加硫ゴムシートの物性		
引張強さ (T <sub>s</sub> ) [MPa]	1 1	1 1
引張伸び (E <sub>s</sub> ) [%]	5 3 0	5 7 0
永久伸び (P S) [%]	1 5	1 4
加硫ゴムリボン		
エンボスの深さ [mm]	0. 0 5	0

[0136]

[Example 8] First, EPT [it abbreviates to EPT (3) ethylene / propylene (mole ratio) =78/22, disconjugate polyene =ENB, [limiting viscosity eta] =3.0 dl/g measured in 135-degree-C decalin, iodine number =12, and the following], It is 4-methyl as crystalline polymer. - 1 - Pentene resin [BIKATTO softening temperature (ASTM D 1525) = [ 173 degrees C, ] Melt flow rate (ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg load) = 26g / 10 minutes, Density (ASTM D 1505) =] abbreviated to 4MP is made for the weight ratio [EPT(3) / 4MP] of EPT (3) and 4MPs to become 100 / 30 weight sections 0.83 g/cm<sup>3</sup> and the following, twin-screw-extruder [-- : by Toshiba Machine Co., Ltd. -- 50phi twin-screw-extruder and ratio-of-length-to-diameter=45] was used, it mixed and kneaded on the conditions of the setting temperature of 270 degrees C, and screw-speed 200rpm, and compound-E was obtained

[0137] subsequently, the intercept of compound-E -- a ruthenium acid -- dyeing -- a scanning electron

microscope [:[ by JEOL Co., Ltd. ] T330A] -- a 10,000 times as many photograph as this -- taking -- Image-analysis Equipment [-- when asked for the mean particle diameter of 4MP particle in a photograph by pierced earring:LA-500], the mean particle diameter was 1.5 micrometers [0138] Next, to this compound-E, the compounding agent was added so that it might become combination prescription shown in the 16th table, and it kneaded for 5 minutes with a 14 inch open roll [Japanese roll company make] to it, and compound-F was obtained to it. The roll skin temperatures at the time of this kneading were pre-roll 50degree C and post-roll 60degree C.

[0139]

[Table 16]

第16表

配合材	[重量部]	
配合物-E	130	
亜鉛華	5	[堺化学工業(株)]
ステアリン酸	2	[花王(株)]
FEFカーボンアラック	150	[旭カーボン(株):旭#50]
軟化剤	20	[出光興産(株):ダウナフロセオイルPW380]

[0140] Furthermore, this compound-E was twisted around the 14 inch open roll [Japanese roll company make]. The roll skin temperatures at this time were pre-roll 50degree C and post-roll 60degree C. After having added the compounding agent to compound-E so that it might become combination prescription shown in the 17th table on this open roll, and kneading for 3 minutes, sheeting was carried out and the non-vulcanized sheet with a thickness of 3mm was obtained.

[0141]

[Table 17]

第17表

配合材	[重量部]	
配合物-E	397	
加硫促進剤MBT	0.5	[三新化学工業(株):サンセラ-M]
加硫促進剤TMTD	1.0	[三新化学工業(株):サンセラ-TT]
加硫促進剤TETD	0.5	[三新化学工業(株):サンセラ-TET]
加硫促進剤ZnBDC	1.5	[大内新興化学工業(株):ノクセラ-Bz]
硫黄	1.0	

[0142] Subsequently, extrusion molding of the non-vulcanized sheet obtained as mentioned above was carried out to the shape of a tube with the extruder of the diameter of 60mm which controlled the temperature of a die and a barrel at 60 degrees C, and controlled screw temperature at 40 degrees C, the mold goods were continuously led to the hot blast tub successively controlled by 220 degrees C, it heated for 5 minutes, and the long tube (vulcanization rubber goods) with a bore [ of 14mm ] and a thickness of 2mm was obtained.

[0143] As shown in drawing 1, after cutting this long tube into a length of 200mm, neglect air cooling of the metal rod 2 of the configuration shown in drawing 2 which left the obtained tube 1 for 3 minutes in 250-degree C oven, then applied the silicone oil into the tube 1 was inserted and carried out to a length of 100mm. 1 hour after, this metal rod 2 was drawn out from the tube 1, and the tube 3 with the end face from which a bore as shown in drawing 3 differs was obtained.

[0144] In addition, the measurement examination of the configuration storage property mentioned above

was presented with the non-vulcanized sheet obtained as mentioned above, and it asked for the rate of configuration storage, and the configuration recovery factor. Measurement of this configuration storage property was performed by making temperature of oven into 250 degrees C in the above-mentioned test method.

[0145] A result is shown in the 18th table.

[0146]

[Table 18]

第18表

実施例 8	
加硫ゴム成形体の形状記憶特性	
標準間距離 (L 1) [mm]	53
標準間距離 (L 2) [mm]	33
形状記憶率 [%]	77
形状回復率 [%]	87

[0147]

[Example 9] As shown in drawing 1, after cutting into a length of 200mm the long tube obtained in the example 8, the metal rod 4 of the configuration shown in drawing 4 which left the obtained tube 1 for 3 minutes in 250-degree C oven, then applied the silicone oil into the tube 1 was inserted, and it put into the tank and cooled. 1 hour after, this metal rod 4 was drawn out from the tube 1, and the tube 5 by which size enlargement was carried out to the bend configuration as shown in drawing 5 was obtained.

---

[Translation done.]